Die binären Systeme aus den Bromiden der Alkali- und Erdalkalimetalle.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Berlin.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Von

Georg Kellner
aus Berlin.

Tag der Promotion: 18. Mai 1917.

Referenten:

Herr Geheimer Bergrat Prof. Dr. Th. Liebisch
Herr Geheimer Regierungsrat Prof. Dr. E. Beckmann.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig.
Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Meiner lieben Mutter.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546509_0154

Einleitung.

Über das Verhalten von Chloriden bei der Ausscheidung aus ihren binären Schmelzen liegt schon eine Reihe von Untersuchungen[1] vor, in denen nicht nur das Verhalten der Salzpaare in den Systemen, sondern auch die hieraus entspringenden Beziehungen zum periodischen System der chemischen Elemente untersucht werden.

Es entsteht nun die Frage, ob diese Gesetzmäßigkeiten bestehen bleiben, wenn für das gemeinschaftliche Chloranion ein anderes z. B. Brom eintritt. Über die Kristallisationsvorgänge in binären Systemen aus Bromiden liegt bisher nur ein beschränktes Beobachtungsmaterial vor. Aus der Literatur sind mir folgende Untersuchungen bekannt geworden[2]:

N. S. Kurnakow und S. F. Zemczuznyi . .	NaBr—KBr
H. Brand	$CdBr_2$—KBr
H. Brand	$CdBr_2$—NaBr
G. Herrmann	$PbBr_2$—$BiBr_3$
G. Herrmann	Cu_2Br_2—$CdBr_2$
C. Sandonnini	$HgBr_2$—$PbBr_2$
C. Sandonnini	KBr—AgBr
C. Sandonnini	RbBr—AgBr
de Cesaris	KBr—CuBr
C. Sandonnini e G. Scarpa	LiBr—AgBr
C. Sandonnini e G. Scarpa	NaBr—AgBr

[1] G. Herrmann, Diss. Göttingen 1911. *Z. anorg. Chem.* **71** (1911), 261. — O. Menge, Diss. Göttingen 1911. *Z. anorg. Chem.* **72** (1911), 177. — E. Korreng, Diss. Berlin 1913. *N. Jahrb. f. Min. etc.* Beil. Bd. XXXVII (1913). — Hier sei auch die Untersuchung von R. Lorenz und W. Ruckstuhl (*Z. anorg. Chem.* **51** [1906] 72) über Kalium-Blei-Chloride erwähnt. Diese Arbeit ist nicht nur die erste auf diesem Gebiete gewesen, sondern hier wurde auch zum ersten Male das Zustandsdiagramm durch Dünnschliffe und entsprechende mikroskopische Beobachtung geprüft.

[2] N. S. Kurnakow u. S. F. Zemczuznyi, *Z. anorg. Chem.* **52** (1907), 186. H. Brand, *N. Jahrb. f. Min. etc.* **1** (1913), 9. G. Herrmann, Diss. a. a. O., S. 35 u. 41. C. Sandonnini, Landott-Börnstein, Phys.-chem. Tab. 1912, S. 623. *Rend. Acc. Linc.* [5] **21** (1912), 2, 196—202. C. Sandonnini e G. Scarpa, *Rend. Acc. Linc.* [5] **22** (1913), 2, 517—524.

Eine kurze Angabe der in diesen Arbeiten mitgeteilten Ergebnisse und ein Vergleich mit den entsprechenden Chloridsystemen wird in Tabelle 15, S. 45, gegeben werden.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit thermischen und kristallographischen Untersuchungen binärer Systeme aus den Bromiden der Alkali- und Erdalkalimetalle.

Versuchsanordnung.

Für die Aufnahme von Erhitzungs- und Abkühlungskurven war die Versuchsanordnung nicht ohne Einfluß. Von der üblichen Gasflammenheizung mußte Abstand genommen werden, da die Versuchsbedingungen für eine gleichmäßige Erhitzung sehr schwer zu treffen sind, und die Zusammensetzung der meisten Schmelzen durch den Zutritt von atmosphärischer Luft und Flammengasen sich ändert unter Bildung von Oxyden, Oxybromiden u. a. Dagegen erwies sich die Anordnung von E. Korreng[1] als zweckmäßig. 25 g Substanz wurden in Gläschen aus schwer schmelzbarem Jenaer Glas in einem elektrischen Nickeldrahtwiderstandsofen geschmolzen, unter Anwendung einer mit einer automatischen Rührvorrichtung rotierenden Schutzglocke zur Erzeugung einer indifferenten Stickstoffatmosphäre im Schmelzrohr. Bevor der Stickstoff in die Schutzglocke eintrat, wurde er durch eine alkalische Pyrogallollösung von etwa vorhandenem Sauerstoff befreit und mittels Chlorcalcium und konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

Zur Temperaturmessung diente ein Platin-Platinrhodium-Thermoelement und ein empfindliches Zeigergalvanometer nach Deprez D'Arsonval von Siemens & Halske. Der wiederholten Eichung des Thermoelementes wurden die Schmelzpunkte von: Zinn 232°, Blei 327°, Zink 419°, Antimon 630°, Natriumchlorid 800° zugrunde gelegt.

Um die zur Temperaturbestimmung günstigste Versuchsbedingung zu schaffen, wurde für einen möglichst schnellen Ausgleich der Wärme zwischen dem geschmolzenen Stoff und der Lötstelle des Thermoelementes gesorgt und zu diesem Zweck das Schutzröhrchen fortgelassen. Dies konnte ohne Bedenken geschehen, da das in der Salzschmelze befindliche, ungeschützte Ende des Thermoelementes nicht merklich angegriffen wurde.

---

[1] E. Korreng, *N. Jahrb. f. Min. etc.* Beil.-Bd. **37** (1913), S. 52.

Das Einschmelzen der Mischungen erfolgte in 5 bis 10 Min. Die Abkühlungsgeschwindigkeit betrug bei 800° in 10 Sek. etwa 6°.

Für die mikroskopische Untersuchung der Strukturverhältnisse und zur Bestätigung der thermischen Befunde wurden aus geeigneten Stücken der bei der langsamen Abkühlung der Schmelze erhaltenen Reguli Dünnschliffe angefertigt. Trotz erheblicher Schwierigkeiten, die meist durch die Zerfließlichkeit der Kristallisationsprodukte verursacht wurden, konnte dies, nach dem von E. Korreng[1] verbesserten Verfahren zur „Herstellung von Dünnschliffen und Dauerpräparaten aus salzartigen, aus dem Schmelzfluß kristallisierten Stoffen", in den meisten Fällen durchgeführt werden. Das Dünnschleifen der mit gehärtetem Kanadabalsam umhüllten Bruchstücke geschah auf feinstem Sandpapier, nachträgliches Polieren auf einer matten Glasplatte. Diese Operationen wurden in flüssigem Paraffin vorgenommen und erforderten einige Gewandtheit. Die Anwendung von anderen Ölen (Rizinus-, Oliven-, Erdnußöl u. dgl.) ist nicht ratsam, da sie meist freie Fettsäuren enthalten, die die sehr empfindlichen Kristalle angreifen und dadurch das Strukturbild verändern. Flüssiges Paraffin hat überdies den Vorzug, daß es an der Luft nicht ranzig wird.

Trotz größter Vorsicht bei der Herstellung von Dünnschliffen nach diesem Verfahren war die Haltbarkeit vieler Präparate nur eine beschränkte. Die durchweg sehr hygroskopischen Substanzen nehmen meist nach einiger Zeit durch die gehärtete Balsamschicht hindurch Wasser auf. Bevor jedoch eine Hydratisierung eintrat, wurden die Schliffbilder durch mikrophotographische Aufnahmen gesichert. Können solche Aufnahmen das Bild der mikroskopischen Beobachtung und die Strukturverhältnisse vielfach nur unvollkommen wiedergeben, so genügen sie doch in den meisten Fällen zur Prüfung der thermischen Befunde.

I. Optische und thermische Untersuchungen der reinen Bromide von Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium.

Die zu den Untersuchungen verwandten Substanzen wurden von der Chem. Fabrik C. A. F. Kahlbaum bezogen. Nur einige von ihnen befanden sich in wasserfreiem Zustande. Die meisten mußten durch hinreichend langes Erhitzen im Trockenschrank sorg-

[1] E. Korreng, *Centralbl. f. Min. etc.* (1913), 408.

fältig entwässert werden. Mit Ausnahme von Magnesiumbromid gaben die untersuchten Bromide ihr Kristallwasser ohne Zersetzung ab. Die Einwage der Substanzen erfolgte derart, daß durch Abschätzen die ungefähre Menge gleich in das Schmelzgläschen gebracht wurde; es bedurfte in vielen Fällen nur einer kleinen Korrektion, um das genaue Gewicht herzustellen. Das Gläschen wurde dann sofort in einen bereits auf etwa 200° vorgewärmten Ofen gebracht. Auf diese Weise wurde eine längere Lufteinwirkung vermieden und dadurch einer Hydratisierung des Salzgemisches vorgebeugt.

Zur Berechnung der Konzentrationen dienten folgende Molekulargewichte:

LiBr . .	86.86,	NaBr . .	102.92,	KBr . .	119,02,
$MgBr_2$ . .	184.16,	$CaBr_2$.	199.93,	$SrBr_2$.	247.47,
$BaBr_2$ . .	297.21.				

Lithiumbromid.

Bogorodsky[1] gelang es, das Trihydrat $LiBr . 3H_2O$ in großer Kälte zu erhalten. Bei 4° wandelt es sich in das Dihydrat $LiBr . 2H_2O$ um, das seinerseits bei 44° in das Monohydrat $LiBr . H_2O$ übergeht. Es bildet feine, nadelförmige Kristalle, die sehr hygroskopisch sind. Bei 160° wird das Salz wasserfrei und bildet ein weißes, feinkörniges Pulver, das bei 552° zu einer klaren Flüssigkeit schmilzt. Bei Zutritt von Luft tritt in der Glühhitze merkliche Zersetzung ein. Von anderen Schmelztemperaturbestimmungen sind zu nennen[2]:

547 ± 5	Th. Carnelley	1878
442°	Ramsay und Eumorfopoulos .	1896

Lithiumbromid kristallisiert aus dem Schmelzfluß regulär. In Dünnschliffen tritt es bei primärer Ausscheidung, wie auch die anderen Alkalibromide, in charakteristischen Gitterkristallen auf.

Natriumbromid.

Natriumbromid, das bei einer über 30° liegenden Temperatur seiner Lösung auskristallisiert, ist wasserfrei und bildet Würfel. Das bei Zimmertemperatur sich ausscheidende Salz ist ein monoklin

[1] Bogorodsky, *Journal russ. phys.-chem. Ges.* **25** (1893), 316; **26** (1894), 209.

[2] Ramsay u. Eumorfopoulos, *Phil. Mag.* [5] **41** (1896), 62. Carnelley, *Journ. Chem. Soc.* **33** (1878), 273.

kristallisierendes Hydrat $NaBr \cdot 2H_2O$, das bei mäßigem Erhitzen sich spaltet und einen Rückstand von wasserfreiem Salz hinterläßt. Die Spaltungstemperatur ist bestimmt worden von[1]:

Richards und Churchill	50.7°
Panfilow	47.5

Schmelztemperaturbestimmungen sind wiederholt vorgenommen worden[2]:

712°	Th. Carnelley	1878
757.7	V. Meyer, Riddle und Lamb	1893
761	Mc. Crae	1895
733	Ramsay und Eumorfopoulos	1896
765	Ruff und Plato	1903
749	Huettner und Tammann	1905
768	Kurnakow und Zemczuznyi	1907
746	Brand	1913

Aus meinen Abkühlungskurven ermittelte ich 742°.

Kaliumbromid.

Kaliumbromid ist bei 730° ohne Zersetzung schmelzbar. Es bildet farblose, durchsichtige Würfel, die nicht hygroskopisch sind. Hydrate sind nicht bekannt.

Bisher wurden folgende Schmelztemperaturen ermittelt:

703°	Carnelley	1876
722	V. Meyer, Riddle und Lamb	1893
745.5	Mc. Crae	1895
733	Ramsay und Eumorfopoulos	1896
750	Ruff und Plato	1903
740	Huettner und Tammann	1905
757	Kurnakow und Zemczuznyi	1907
735	Brand	1913

[1] Richards u. Churchill, *Zeitschr. phys. Chem.* **28**, 313. Panfilow, *Journ. russ. phys. Ges.* [1] (1893), 262.

[2] Th. Carnelley, a. a. O. — V. Meyer, Riddle u. Lamb, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **41** (1893), 3140. — Mc. Crae, *Wied. Ann.* **55** (1895), 95. — Ramsay u. Eumorfopoulos, a. a. O. — Ruff u. Plato, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **36** (1903), 2365. — Huettner u. Tammann, *Z. anorg. Chem.* **43** (1905), 215. — Kurnakow u. Zemczuznyi, *ebenda* **52** (1907), 196. — Brand, *N. Jahrb. f. Min. etc.* **I** (1913), 14.

Magnesiumbromid.

Das von der Chem. Fabrik C. A. F. Kahlbaum bezogene Magnesiumbromid bildet farblose, vollkommen durchsichtige, wahrscheinlich monoklin prismatische Kristalle von der Zusammensetzung $MgBr_2 . 6H_2O$, die an der Luft sehr zerfließlich sind.

Wie Magnesiumchlorid, so zersetzt sich auch wasserhaltiges Magnesiumbromid beim Erhitzen. Es gibt Brom und Bromwasserstoffsäure ab unter Bildung von Oxyd und Oxybromiden. Durch Überführung in wasserfreies $NH_4Br . MgBr_2$ und durch Verdampfen des Ammoniumbromids aus dieser Doppelverbindung, gelang es, in einer Stickstoffatmosphäre weiche, blättrig kristallinische Massen von wasserfreiem Magnesiumbromid zu erhalten.

Wie Lerch[1] beobachtet hat, zerfließt das wasserfreie Magnesiumbromid an der Luft schneller als Magnesiumchlorid, löst sich in Wasser unter Zischen, und schmilzt bei wesentlich höherer Temperatur als Magnesiumchlorid. Über Schmelztemperatur und Kristallform des wasserfreien Magnesiumbromids liegen bisher genauere Angaben nicht vor.

Durch Aufnahme von Abkühlungskurven bestimmte ich die Schmelztemperatur 711°. Bei dieser Temperatur schmilzt Magnesiumbromid zu einer klaren Flüssigkeit, die sich in einer indifferenten Stickstoffatmosphäre nicht merklich zersetzt und verflüchtigt, bei Zutritt von Luft aber Brom und Magnesiumoxyd bildet. Spaltblättchen von den weißen, wachsglänzenden Kristallstücken zeigen unter dem Mikroskop im konvergenten polarisierten Licht das Achsenkreuz einachsiger Kristalle mit negativem Charakter der Doppelbrechung; Magnesiumbromid kristallisiert hexagonal.

Calciumbromid.

Wasserfreies Calciumbromid läßt sich aus seinen Hydraten unzersetzt darstellen und bildet dann ein grobkörniges, stark hygroskopisches Pulver. Über seinen Schmelzpunkt sind voneinander recht abweichende Temperaturen mitgeteilt worden:

680 ± 7 . .	Th. Carnelley	1876
676 ± 7 . .	Th. Carnelley	1878
485° . . .	Ramsay und Eumorfopoulos . . .	1896
760	Ruff und Plato	1903

[1] Lerch, *J. prakt. Chem.* [2] **28** (1883), 338.

Nach meinen Abkühlungskurven ermittelte ich 730°. Bei dieser Temperatur schmilzt Calciumbromid unter teilweiser Zersetzung zu einer schwach gelb gefärbten, zähen Flüssigkeit, die, nur wenig über den Schmelzpunkt erhitzt, ins Sieden gerät.

In Dünnschliffen erkennt man unter dem Mikroskop das Achsenbild optisch zweiachsiger Kristalle mit positivem Charakter der Doppelbrechung. Auslöschung erfolgt teils gerade, teils schief zu Spaltrissen und Umgrenzungen. Calciumbromid kristallisiert wahrscheinlich monoklin und ist, wie auch die anderen bisher besprochenen Bromide, mit dem entsprechenden Chlorid isomorph.

Strontiumbromid.

Strontiumbromid lag in Form langer, hexagonaler Nadeln von der Zusammensetzung $SrBr_2 . 6H_2O$ vor. Das wasserfreie Salz bildet eine weiße, sehr hygroskopische Masse, die in der Glühhitze ohne Zersetzung schmilzt. Als Schmelztemperatur fand ich 643°.

Bisher sind zwei Werte mitgeteilt worden:

630° . . .	Th. Carnelley	1878
498	Ramsay und Eumorfopoulos . . .	1896

Unter dem Mikroskop wird im konvergenten polarisierten Licht das Interferenzbild eines optisch einachsigen Kristalls mit negativem Charakter der Doppelbrechung sichtbar. Auch das wasserfreie Strontiumbromid gehört daher dem hexagonalen Kristallsystem an. Da Strontiumchlorid regulär kristallisiert, ist Strontiumbromid mit Strontiumchlorid nicht isomorph.

Bariumbromid.

Die durch Entwässern des Hydrates $BaBr_2 . 2H_2O$ hergestellte wasserfreie Verbindung zeigte einen Schmelzpunkt von 847°. In der Literatur sind folgende Werte angegeben worden:

812° + 3 .	Th. Carnelley	1878
728	Ramsay und Eumorfopoulos . . .	1896
880	Ruff und Plato	1903

Im konvergenten polarisierten Licht ist das Achsenbild optisch zweiachsiger Kristalle mit negativem Charakter der Doppelbrechung zu erkennen. Auslöschung erfolgt zu Umgrenzungen und Spaltrissen teils gerade, teils schief. Bariumbromid kristallisiert

wahrscheinlich monoklin. Dimorphie, wie beim Bariumchlorid, konnte nicht festgestellt werden. Die Abkühlungskurve des Bariumbromids zeigte nicht die geringste Andeutung einer Umwandlung.

II. Die binären Systeme aus Lithiumbromid mit Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Strontium- und Bariumbromid.

(Tab. 1—6. Fig. 1—6. Taf. I, II, 1—3.)

Lithiumbromid–Natriumbromid.

(Tab. 1. Fig. 1.)

Das Resultat der Untersuchungen von Mischungen aus Lithiumbromid und Natriumbromid ergab, daß beide Salze im kristallisierten

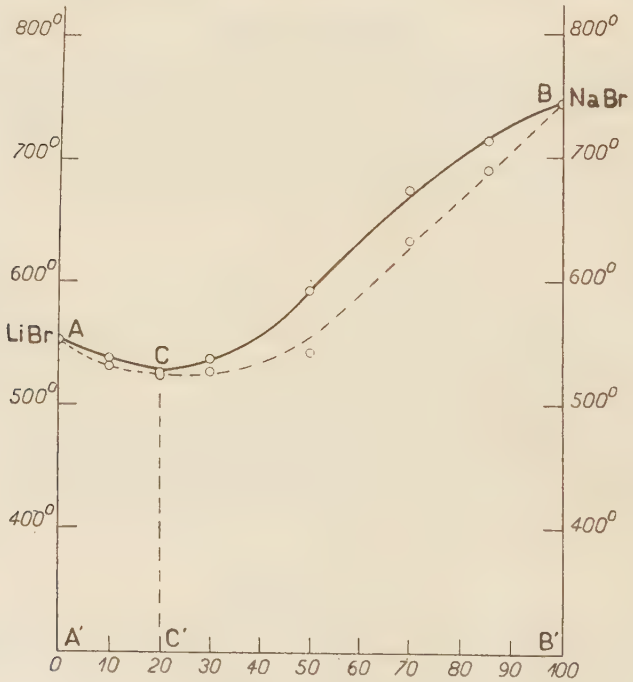

Fig. 1. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Systems Lithiumbromid–Natriumbromid.

Zustande eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen bilden mit einem Temperaturminimum C (Fig. 1) bei 525° und einer Konzentration mit 20 Mol.-% Natriumbromid (Typus III nach H. W. B. Roozeboom).

Die Temperaturen des Kristallisationsbeginnes der Mischkristalle sind in Tab. 1 eingetragen. Der Verlauf der Soliduskurve ACB

Tabelle 1. Lithiumbromid-Natriumbromid.

Nr.	Gehalt an NaBr		Mischkristallbildung	
	Mol.-%	Gew.-%	Beginn ° C	Ende ° C
1	0	0	552	—
2	10	11.63	537	531
3	20	22.85	525	523
4	30	33.68	537	527
5	50	54.23	592	542
6	70	73.44	672	631
7	85	87.04	712	688
8	100	100	742	—

(gestrichelt gezeichnet) wurde durch graphische Extrapolation aus den Abkühlungskurven ermittelt. Oberhalb der Liquiduskurve ACB ist das Existenzgebiet der homogenen flüssigen Schmelzen, unterhalb der Soliduskurve das Existenzgebiet der kontinuierlichen Mischkristalle $A' - B'$. Die Felder AC und BC sind Gleichgewichtsgebiete: 1. von LiBr-reichen Mischkristallen und Schmelzen $A' - C'$, 2. von NaBr-reichen Mischkristallen und Schmelzen $C' - B'$. Eine Schmelze der Zusammensetzung C' erstarrte wie ein reiner Stoff bei konstanter Temperatur, da die Abkühlungskurve nur einen Haltepunkt bei 525° aufwies.

Bemerkenswert ist, daß ein Zerfall der Mischkristalle weder thermisch noch kristallographisch beobachtet werden konnte, während bei der Untersuchung des ähnlichen Systems Lithiumchlorid–Natriumchlorid[1] Entmischung festgestellt wurde. Diese Erscheinung steht durchaus nicht vereinzelt da, sondern findet sich auch in dem auf S. 25 zu erwähnenden System NaBr–KBr wieder. N. S. Kurnakow und S. F. Zemczuznyi[2] sehen dieses System bei Zimmertemperatur als unterkühlt an, und es liegt nahe, dasselbe auch für LiBr–NaBr anzunehmen. Hierfür spricht die Tatsache, daß die Kristallisationsprodukte bei schnellerer Abkühlung in ein bröckliges Aggregat zerfallen. Auch das Zerspringen der Schmelzgläschen bei etwa 150° läßt auf eine beginnende Entmischung schließen. Jedenfalls zeigt sich aber bei den Bromiden eine bedeutend größere Stabilität der Mischkristalle als bei den Chloriden (H. Brand).[3]

Schliffe für die mikroskopische Untersuchung anzufertigen, war

[1] S. F. Zemczuznyi u. F. Rambach, *Z. anorg. Chem.* **65** (1910), 403.
[2] N. S. Kurnakow u. S. F. Zemczuznyi, *Z. anorg. Chem.* **52** (1907), 186.
[3] H. Brand, *N. Jahrb. f. Min. etc.* **1** (1913), S. 26.

wegen der großen Hygroskopizität der Salzkonglomerate recht schwer. In den Konzentrationen mit 80 und 70 Mol.-% Lithiumbromid ließ sich unter dem Mikroskop deutliche Spaltbarkeit der Mischkristalle nach dem Hexaeder erkennen.

Lithiumbromid–Kaliumbromid.

(Tab. 2. Fig. 2.)

Die Gleichgewichtskurve ACB (Fig. 2), welche das Gebiet der homogenen flüssigen Mischungen begrenzt, besteht aus den beiden

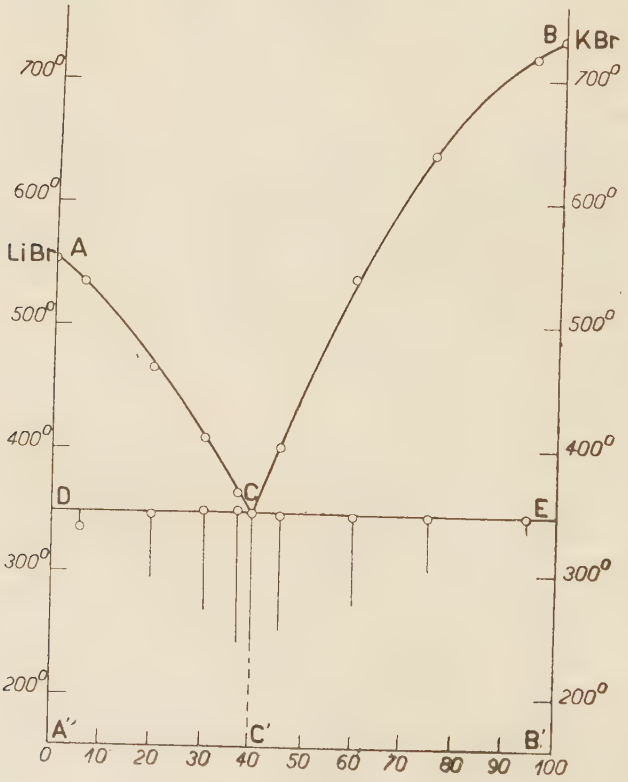

Fig. 2. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Systems Lithiumbromid–Kaliumbromid.

Kurvenästen AC und BC. Die Schmelztemperatur jeder Komponente wird durch Zusatz der anderen erniedrigt, bis in C bei der Konzentration 60 Mol.-% Lithiumbromid der eutektische Punkt erreicht wird. Eine Schmelze dieser Konzentration erstarrte bei 348° vollständig zu einem eutektischen Gemenge der Komponenten.

Tabelle 2.

Lithiumbromid-Kaliumbromid.

Nr.	Gehalt an KBr		Beginn der prim. Kristallis. ° C	Eutekt. Kristallisation	
	Mol.-%	Gew.-%		Beginn ° C	Dauer Sek.
1	0	0	552	—	—
2	5	6.73	534	335	60
3	20	25.51	465	345	270
4	30	36.99	409	348	400
5	37	44.59	364	348	520
6	40	47.74	—	348	560
7	45	52.85	402	346	470
8	60	67.27	538	345	370
9	75	80.43	638	346	220
10	95	96.30	715	345	60
11	100	100	730	—	—

Die Dauer der eutektischen Kristallisation sämtlicher Schmelzen ist aus den an die eutektische Gerade DE angetragenen Haltezeiten zu ersehen. Da die Eutektikale bis an die Temperaturachsen AA' und BB' heranreicht, so kann auf Mischfähigkeit im kristallisierten Zustande nicht geschlossen werden. Als kristallisierte Phasen treten demnach nur die beiden Komponenten auf.

Die mikroskopische Untersuchung der Dünnschliffe hat die thermischen Befunde bestätigt. In einer fächerförmigen Ausbreitung des Gemenges der beiden Komponenten waren je nach der Konzentration primär kristallisierte isotrope Lithiumbromidkristalle oder isotrope Kaliumbromidkristalle in ihren charakteristischen Wachstumsformen zu erkennen.

Das System Lithiumbromid-Kaliumbromid stellt den Grenzfall des Erstarrungstypus V dar. S. Zemczuznyi und F. Rambach[1] ermittelten für das entsprechende System LiCl-KCl einen ähnlichen Kristallisationsverlauf.

Lithiumbromid-Magnesiumbromid.

(Tab. 3. Fig. 3. Taf. I, 1.)

Das System LiBr-$MgBr_2$ stellt einen Grenzfall des Kristallisationstypus IV dar. Die Komponenten A und B sind im flüssigen Zustande vollständig, im kristallisierten dagegen nicht in allen Verhältnissen mischbar. Eine Zusammenstellung der aus den Abkühlungs- und Erhitzungskurven gewonnenen thermischen

[1] S. Zemczuznyi u. E. Rambach, *Z. anorg. Chem.* **65** (1910), 403.

Daten ist in Tab. 3 wiedergegeben. Fig. 3 zeigt das zugehörige Temperaturkonzentrationsdiagramm.

Auf den Abkühlungskurven der Mischungen von 10 bis 40 Mol.-% $MgBr_2$ läßt sich ein deutliches Kristallisationsintervall erkennen. Es existiert also zwischen A und C (etwa 44 Mol.-% $MgBr_2$) eine lückenlose Reihe von Mischkristallen. Die Soliduskurve AC

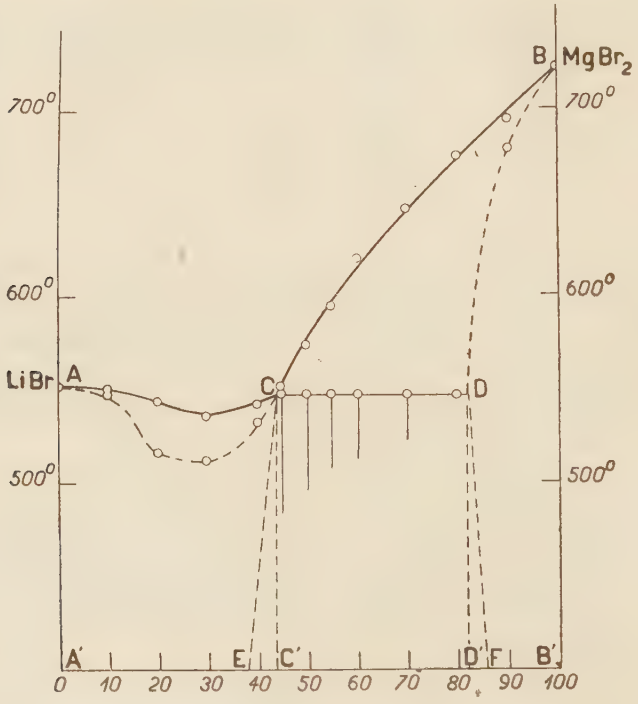

Fig. 3. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Systems Lithiumbromid–Magnesiumbromid.

(gestrichelt gezeichnet) wurde auch hier durch graphische Extrapolation aus den Abkühlungskurven ermittelt. Aus Schmelzen mit mehr als 44 Mol.-% $MgBr_2$ scheiden sich längs BC magnesiumbromidreiche Mischkristalle aus, die sich mit der Schmelze fortgesetzt umsetzen, indem sie sich an Lithiumbromid anreichern, und deren Zusammensetzung durch die Kurve BD bestimmt wird.

In Schmelzen zwischen C und D erreicht diese Umsetzung ihr Ende bei der Konzentration der Grenzmischkristallart D (etwa 82 Mol.-% $MgBr_2$). Ist also die Temperatur der Geraden CD erreicht,

Tabelle 3. Lithiumbromid-Magnesiumbromid.

Nr.	Gehalt an $MgBr_2$		Primäre Krist.		Eutekt. Kristallis.	
	Mol.-%	Gew.-%	Beginn °C	Ende °C	Beginn °C	Dauer Sek.
1	0	0	552	—	—	—
2	10	19.07	551	548	—	—
3	20	34.64	543	515	—	—
4	30	47.61	537	511	—	—
5	40	58.57	542	532	—	—
6	45	63.43	552	—	548	160
7	50	67.95	574	—	548	130
8	55	72.15	594	—	548	100
9	60	76.08	620	—	548	90
10	70	83.18	646	—	548	60
11	80	89.45	675	—	548	Knick
12	90	95.02	694	678	—	—
13	100	100	711	—	—	—

so kristallisiert aus der Restschmelze eine neue Kristallart, der gesättigte Mischkristall C, aus. Demgemäß ist auf den Abkühlungskurven im Konzentrationsgebiet CD ein primäres Intervall und ein sekundärer Haltepunkt zu erkennen. In C erstarrt die Mischung kongruent, d. h. während der Kristallisation haben Bodenkörper und Schmelze in jedem Augenblick die gleiche chemische Zusammensetzung. Es liegt nahe, in C eine chemische Verbindung anzunehmen, und man hätte damit auch eine befriedigende Erklärung für die Mischungslücke gewonnen. Dem steht jedoch entgegen, daß die Schmelze C' nicht die molekulare Zusammensetzung eines Doppelsalzes besitzt.

Die Dauer der Haltezeiten, welche den Vorgängen auf der Horizontalen CD entsprechen, hat ihr Maximum bei der Konzentration des gesättigten Mischkristalls C und nimmt nach D hin, wo sie Null wird, linear ab. Der Verlauf der beiden Kurvenäste CE und DF, der Grenzkurve der Mischungslücke, konnte experimentell nicht sicher bestimmt werden.

Wir haben also folgende Gleichgewichtsgebiete zu unterscheiden:

1. Zwischen l.- und s.-Kurve AC: Mischkristalle und Schmelzen $A'—C'$. 2. Das Gebiet BCD: Mischkristalle $B'D'$ und Schmelzen $B'—C'$. 3. Der von dem Kurvenzug BDF und der Temperaturachse BB' begrenzte Raum: Existenzgebiet der Mischkristalle $B'D'$. 4. Unterhalb der s.-Kurve AC: Kontinuierliche Mischkristalle $A'—C'$. 5. Innerhalb $CDEF$: Gleichgewichtsgebiet des gesättigten Mischkristalls C und des Grenzmischkristalls D.

Oberhalb des Kurvenzuges ACB ist das Existenzgebiet der homogenen flüssigen Mischungen.

In Anbetracht der großen Schwierigkeiten, die das Schleifen der sehr hygroskopischen und fast wachsweichen Kristallisationsprodukte bereitet, mußten für die mikroskopische Untersuchung dickere Präparate genügen; doch bestätigten sie im wesentlichen die thermischen Befunde. Dünnschliffe mit 10 bis 40 Mol.-% $MgBr_2$ zeigen lithiumbromidreiche Mischkristalle, die mit zunehmendem Magnesiumbromidgehalt schwache Doppelbrechung erkennen lassen (Taf. I, 1). In dem Konzentrationsgebiet zwischen C und D weisen die Schliffe deutlich zwei Arten von Kristallen auf, und zwar primär ausgeschiedene, anisotrope Mischkristalle von der Zusammensetzung D, umgeben von schwach doppeltbrechenden Mischkristallen C.

Binäre Systeme aus Salzgemischen, die einen ähnlichen Kristallisationsverlauf aufweisen, sind bisher nur selten beobachtet worden. Hierher gehört[1] das System CuCl–LiCl, in welchem jedoch an Stelle des gesättigten Mischkristalls C die Existenz einer chemischen Verbindung $2CuCl \cdot LiCl$ angenommen wird. Auch das System Cu_2Br_2–$CdBr_2$ weicht insofern ab[2], als der gesättigte Mischkristall mit der anderen Komponente im kristallisierten Zustande nicht mischfähig ist.

Das gegenseitige Verhalten von Lithiumchlorid und Magnesiumchlorid ist von C. Sandonnini[3] untersucht worden; die Komponenten bilden eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen.

Lithiumbromid–Calciumbromid.

(Tab. 4. Fig. 4. Taf. I, 2—4.)

Lithiumbromid und Calciumbromid zeigen bei der Ausscheidung aus ihren Schmelzen dasselbe Verhalten wie Lithiumbromid und Magnesiumbromid. Das Zustandsdiagramm stellt demnach wie bei dem vorhergehenden System einen Grenzfall des Kristallisationstypus IV dar. Die Mischungslücke reicht von 42.5 bis 82.5 Mol.-% $CaBr_2$, umfaßt also 40 Molekülprozente.

Tab. 4 und Fig. 4 enthalten die thermischen Daten.

Auffallend ist die ungewöhnliche Form des Kurvenastes BC, der bei etwa 60 Mol.-% $CaBr_2$ deutlich konkav ist. Wie Rooze-

[1] E. Korreng, *N. Jahrb. f. Min. etc.* Beil.-Bd. **37** (1913), 76.
[2] G. Herrmann, *Z. anorg. Chem.* **71** (1911), 292.
[3] C. Sandonnini, *Rend. Acc. Linc.* [5] **21** (1912), 1.

BOOM[1] gezeigt hat, kann diese von der idealen Gestalt einer Schmelzkurve abweichende Form verschiedene Ursachen haben.

Die mikroskopische Untersuchung der Dünnschliffe bestätigte die Folgerungen des Diagramms. Im Dünnschliff einer Schmelze mit 35 Mol.-% $CaBr_2$ waren stark doppeltbrechende Mischkristalle aus den beiden Komponenten zu erkennen, die sich bei der Ab-

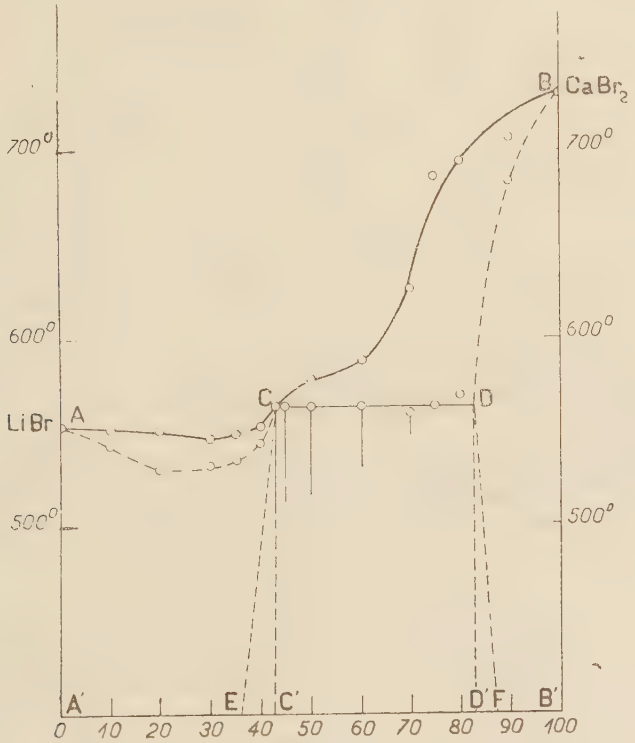

Fig. 4. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Systems Lithiumbromid–Calciumbromid.

kühlung randlich an Lithiumbromid anreicherten (Taf. I, 2). In Dünnschliffen von Schmelzen mit 50 und 60 Mol.-% $CaBr_2$ sehen wir zuerst ausgeschiedene, anisotrope calciumbromidreiche Grenzmischkristalle; dazwischenliegend aus der Restschmelze gebildete, gesättigte Mischkristalle aus LiBr und $CaBr_2$, die nur schwach doppeltbrechend sind und im Schliff dunkel erscheinen. Beide scheinen in ungefähr gleichen Mengen vorhanden zu sein (Taf. I. 3). Ein Schliff

[1] B. ROOZEBOOM, Die heterogenen Gleichgewichte II, 1904, S. 287.

Tabelle 4. Lithiumbromid-Calciumbromid.

Nr.	Gehalt an $CaBr_2$		Primäre Krist.		Eutekt. Krist.	
	Mol.-%	Gew.-%	Beginn ° C	Ende ° C	Beginn ° C	Dauer Sek.
1	0	0	552	—	—	—
2	10	20.37	551	542	—	—
3	20	36.53	550	529	—	—
4	30	49.66	545	531	—	—
5	35	55.35	548	534	—	—
6	40	60.54	552	543	—	—
7	42.5	62.98	563	—	—	—
			220 Sek.			
8	45	65.32	573	—	563	190
9	50	69.71	579	—	562	180
10	60	77.54	587	—	562	120
11	70	84.30	625	—	559	60
12	75	87.35	685	—	563	Knick
13	80	90.20	692	—	568	„
14	90	95.40	705	683	—	—
15	100	100	730	—	—	—

einer Schmelze mit 80 Mol.-% $CaBr_2$ zeigt charakteristische Wachstumsformen des anisotropen Grenzmischkristalls in derselben Grundmasse (Taf. I, 4).

Es sei hier noch erwähnt, daß LiCl und $CaCl_2$ eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen bilden mit einem Temperaturminimum und mit Entmischung im kristallisierten Zustande.[1]

Lithiumbromid-Strontiumbromid.

(Tab. 5. Fig. 5. Taf. I, 5 u. 6, II, 1 u. 2.)

Die Resultate der Abkühlungs- und Erhitzungskurven sind in Tab. 5 zusammengefaßt.

Das Gebiet der Schmelze wird, wie aus dem Diagramm zu ersehen ist, durch die drei Kurvenäste *AC*, *CD* und *DB* begrenzt. Diesen Kurven unvollständigen Gleichgewichts entsprechen drei voneinander verschiedene Kristallarten, und zwar kristallisiert außer den beiden reinen Komponenten noch eine Verbindung $LiBr \cdot 2SrBr_2$ aus dem Schmelzfluß.

Die Schmelzkurve sinkt vom Schmelzpunkt des reinen Lithiumbromid fast geradlinig bis zum eutektischen Punkte *C*. Der Punkt *C* liegt bei einer Konzentration von 32.5 Mol.-% $SrBr_2$ und bei einer Temperatur von 453°. Von *C* aus steigt die Schmelzkurve bis zum Punkte *D* bei 61.5 Mol.-% $SrBr_2$ und 502°. Durch *D* geht

[1] C. Sandonnini, *Rend. Acc. Linc.* [5] **21** (1912), 1.

Tabelle 5. Lithiumbromid-Strontiumbromid.

Nr.	Gehalt an $SrBr_2$		Beginn der prim. Krist.	Eutekt. Krist.		Peritekt. Krist.	
	Mol.-%	Gew.-%	° C	Beginn ° C	Dauer Sek.	Beginn ° C	Dauer Sek.
1	0	0	552	—	—	—	—
2	5	13.04	540	449	70	—	—
3	20	41.60	499	454	230	—	—
4	30	54.98	463	453	370	—	—
5	40	65.51	471	454	300	—	—
6	50	74.02	495	453	130	—	—
7	60	81.04	500	447	60	—	—
8	66.66	85.07	530	—	—	503	220
9	75	89.53	555	—	—	501	180
10	85	94.17	592	—	—	502	90
11	100	100	643	—	—	—	—

die peritektische Gerade DH. Von hier aus steigt die Kurve weiter geradlinig bis zum Schmelzpunkt des reinen Strontiumbromid. Die Betrachtung der Schmelzkurve zeigt, daß auf derselben unterhalb des Kurvenstückes BD ein verdecktes Maximum vorhanden ist. Hierdurch ist die Existenz einer chemischen Verbindung zwischen Lithiumbromid und Strontiumbromid gegeben. Wie aus der Dauer der Umsetzung zwischen kristallisiertem Strontiumbromid und Schmelze, die bei der Konzentration G' mit 66.66 Mol.-% $SrBr_2$ ihr Maximum erreicht, hervorgeht, entspricht der Verbindung die Formel:

$$LiBr \,.\, 2\,SrBr_2 = D_{12}\,.$$

Während sich also auf den Ästen AC und BD der Schmelzkurve reines Lithiumbromid bzw. reines Strontiumbromid ausscheidet, ist auf dem Kurvenstück DC die Kristallart D_{12} mit der Schmelze im Gleichgewicht.

Diese Folgerungen wurden durch die mikroskopische Untersuchung der Dünnschliffe bestätigt. Im Konzentrationsgebiet $A'C'$ erkennt man reguläre Lithiumbromidkristalle in einer stark doppeltbrechenden eutektischen Grundmasse aus dieser Kristallart und anisotropem Doppelsalz D_{12} (Taf. I, 5). Dieselbe Grundmasse zeigen auch Schliffe aus den kristallisierten Schmelzen des Gebietes $C'D'$ zwischen großen Einsprenglingen des Doppelsalzes. Dünnschliffe der Schmelzen mit 30 und 40 Mol.-% $SrBr_2$ lassen die feinfiedrige, zum Teil auch streifig angeordnete eutektische Grundmasse besonders gut erkennen (Taf. I, 6. II, 1). Die Schmelzen liegen in der Nähe des eutektischen Punktes, und zeigen als primäre Bestandteile je nach der Konzentration vereinzelte Einsprenglinge aus

regulärem LiBr oder balkenförmige Kristalle von D_{12}. Im konvergenten polarisierten Licht läßt sich feststellen, daß das Doppelsalz optisch zweiachsig ist. Der Charakter der Doppelbrechung ist positiv. Auslöschung erfolgt teils parallel, teils schief zu den Begrenzungen und Spaltrissen. Die Verbindung kristallisiert daher wahrscheinlich monoklin. Durch typische Peritektalstruktur

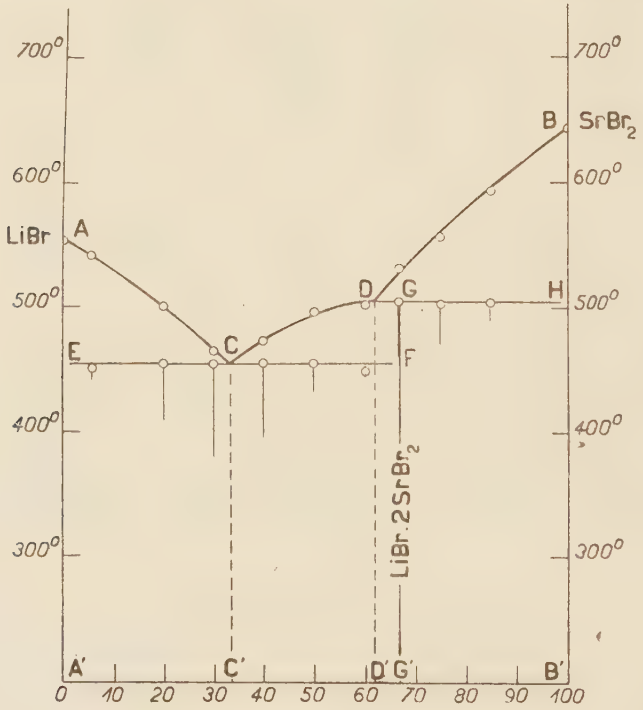

Fig. 5. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Systems Lithiumbromid–Strontiumbromid.

zeichnen sich die Schliffe aus den Schmelzen längs BD aus (Taf. II, 2). Eine Grundmasse aus monoklinem Doppelsalz D_{12} umhüllt hexagonale Strontiumkristalle, deren Wachstumsformen im Dünnschliff einer Schmelze mit 66.67 Mol.-% $SrBr_2$ besonders hervortreten.

Aus der Länge der an die eutektische Gerade EF angetragenen Haltezeiten ergibt sich, daß LiBr und die Verbindung $LiBr \cdot 2SrBr_2$ im kristallisierten Zustande miteinander nicht mischfähig sind. Auch die peritektische Gerade DH reicht bis an die Temperaturachse BB' heran, so daß Mischfähigkeit zwischen $LiBr \cdot 2SrBr_2$

und $SrBr_2$ im kristallisierten Zustande ebenfalls ausgeschlossen erscheint.

Nach dem Gesagten treten also folgende Gleichgewichtsgebiete auf, die durch den Kurvenzug $ACDB$ (Fig. 5) von dem Existenzgebiet der homogenen flüssigen Mischungen getrennt sind:

1. Kristallisiertes LiBr und Schmelzen $A'—C'$
2. kristallisiertes Doppelsalz D_{12} und Schmelzen $C'—D'$.

Beide Gebiete werden begrenzt durch die eutektische Gerade und die Kurvenäste AC bzw. CD.

3. Kristallisiertes $SrBr_2$ und Schmelzen $B'—D'$ begrenzt durch BD und die Peritektale DH.
4. Eutektisches Gemenge von LiBr und D_{12}.
5. Peritektisches Gemenge von $SrBr_2$ und D_{12} unterhalb der Eutektikalen bzw. Peritektalen.

Den Kristallisationsverlauf kann man demnach als eine Kombination der teilweise überlagerten Erstarrungstypen IV und V nach B. Roozeboom auffassen. Er unterscheidet sich wesentlich von dem des Systems $LiCl$-$SrCl_2$, bei welchem C. Sandonnini Nichtmischbarkeit der beiden Komponenten im kristallisierten Zustande ohne Bildung einer Verbindung festgestellt hat.

Lithiumbromid-Bariumbromid.

(Tab. 6. Fig. 6. Taf. II, 3.)

Die Resultate der thermischen Untersuchung sind in Tab. 6 und Fig. 6 zusammengestellt. Die Schmelzkurve ACB besteht aus den beiden fast geradlinig verlaufenden Kurvenästen AC und BC. Der Ast BC der primären $BaBr_2$-Ausscheidung erstreckt sich über den größten Teil des Diagramms und bestimmt durch seinen

Tabelle 6. Lithiumbromid-Bariumbromid.

Nr.	Gehalt an $BaBr_2$		Beginn der prim. Krist.	Eutekt. Krist.	
	Mol.-%	Gew.-%	° C	Beginn ° C	Dauer Sek.
1	0	0	552	—	—
2	5	15.26	539	476	60
3	20	46.10	497	484	270
4	25	53.28	—	483	370
5	40	69.52	563	484	320
6	60	83.69	672	482	230
7	80	93.19	780	478	90
8	95	98.49	825	474	40
9	100	100	847	—	—

Schnitt mit dem kurzen Ast AC der primären LiBr-Ausscheidung den eutektischen Punkt C bei 25 Mol.-% $BaBr_2$ und 483°. Der Verlauf der Schmelzkurve zeigt daß Lithiumbromid und Bariumbromid keine Verbindung miteinander bilden. Die eutektische Gerade reicht bis an die Temperaturachsen heran. Mischfähigkeit

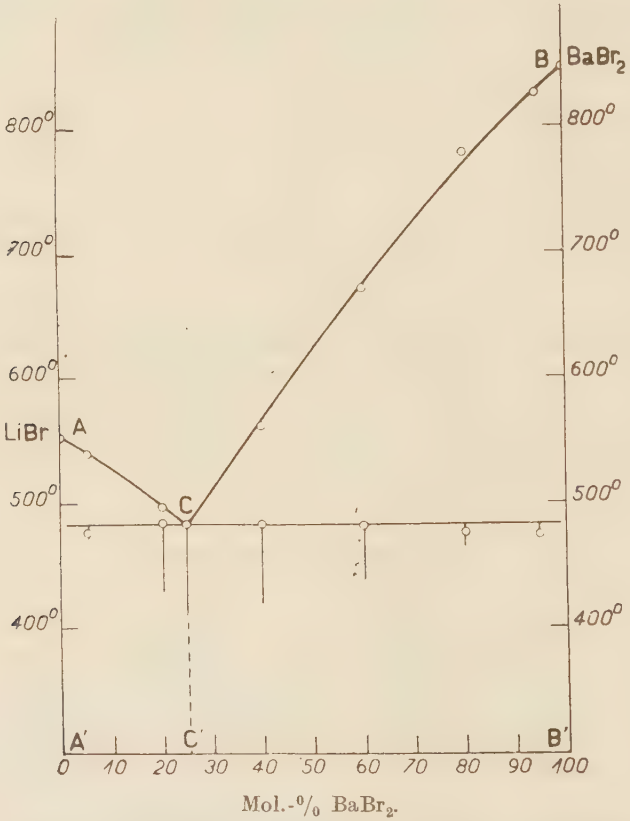

Fig. 6. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Systems Lithiumbromid–Bariumbromid.

der beiden Komponenten im kristallisierten Zustande besteht also nicht. Wir haben hier wieder den einfachsten Fall (Grenzfall des Kristallisationstypus V) vor uns.

Die mikroskopische Untersuchung der aus den Salzkonglomeraten angefertigten Schliffe befand sich in Übereinstimmung mit dem Diagramm. Im Konzentrationsgebiet $A'C''$ sind primär ausgeschiedene isotrope Lithiumbromidkristalle in einem feinfiedrigen doppeltbrechenden Eutektikum zu erkennen. Charakteristische

Kristallskelette, wie sie den Alkalibromiden eigen sind, treten in Schliffen von Schmelzen, die der eutektischen Konzentration sich nähern, besonders hervor. In derselben eutektischen Grundmasse haben sich im Gebiet $C'B'$ monokline Bariumbromidkristalle primär ausgeschieden. Eine Unterkühlungserscheinung im eutektischen Punkte machte sich im Dünnschliffe einer Schmelze mit 25 Mol.-% $BaBr_2$ bemerkbar. Nach dem Diagramm ist in diesem Punkte eine rein eutektische Grundmasse zu erwarten. Doch erkennt man auch primäre Einsprenglinge, sowohl lange Nadeln von monoklinem Bariumbromid, als auch Kristallskelette von regulärem Lithiumbromid.

Das entsprechende Chloridsystem $LiCl$-$BaCl_2$ ist von C. Sandonnini[1] untersucht worden, mit dem Ziel der Ermittlung eutektischer Konzentrationen. $LiCl$-$BaCl_2$ und $LiBr$-$BaBr_2$ gehören also demselben Kristallisationstypus an.

III. Die binären Systeme aus Natriumbromid mit Kalium-, Magnesium-, Calcium-, Strontium-, Bariumbromid.

(Tab. 7—10. Fig. 7—10. Taf. II, 4—6, III, 1—3.)

Natriumbromid-Kaliumbromid.

Das System Natriumbromid–Kaliumbromid ist bereits von N. S. Kurnakow und S. F. Zemczuznyi[2] in einer Arbeit über „Isomorphismus der Kalium-Natriumverbindungen“ behandelt worden. Nach dieser Untersuchung bilden die beiden Salze beim Übergang aus dem flüssigen in den festen Zustand eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen mit einem Minimum der Schmelztemperatur bei 643° und 56 Mol.-% KBr. Auf einen Zerfall der Mischkristalle konnte nicht geschlossen werden, denn beim Erkalten der erstarrten Mischungen wurden keine Haltepunkte beobachtet. Demgemäß zeigte sich auch ein großer Unterschied in den Lösungswärmen des mechanischen Gemenges und der kristallisierten Schmelzen von Natriumbromid und Kaliumbromid. Daher sehen die beiden Autoren das System bei gewöhnlicher Temperatur als unterkühlt an, zumal nach Beobachtungen von Krickmeyer[3] bei der Kristallisation aus wässerigen Lösungen der beiden Salze bei Zimmertemperatur Kaliumbromid sich vollständig rein ausscheidet ohne Beimischung von Natriumbromid.

[1] C. Sandonnini, *Rend. Acc. Linc.* [5] **21** (1912), 1.
[2] N. S. Kurnakow u. S. F. Zemczuznyi, *Z. anorg. Chem.* **52** (1907), 186.
[3] Krickmeyer, *Zeitschr. phys. Chem.* **21** (1896), 82.

Natriumbromid-Magnesiumbromid.

(Tab. 7. Fig. 7. Taf. II, 4.)

Das Konzentrations-Temperatur-Diagramm (Fig. 7) besteht aus den beiden Ästen AC und BC. Das System $NaBr$-$MgBr_2$ stellt daher wieder den einfachsten Typus dar.

Die gegenseitige Löslichkeit der beiden Komponenten erreicht bei der Konzentration von etwa 41 Mol.-% $MgBr_2$ bei 431° ihr

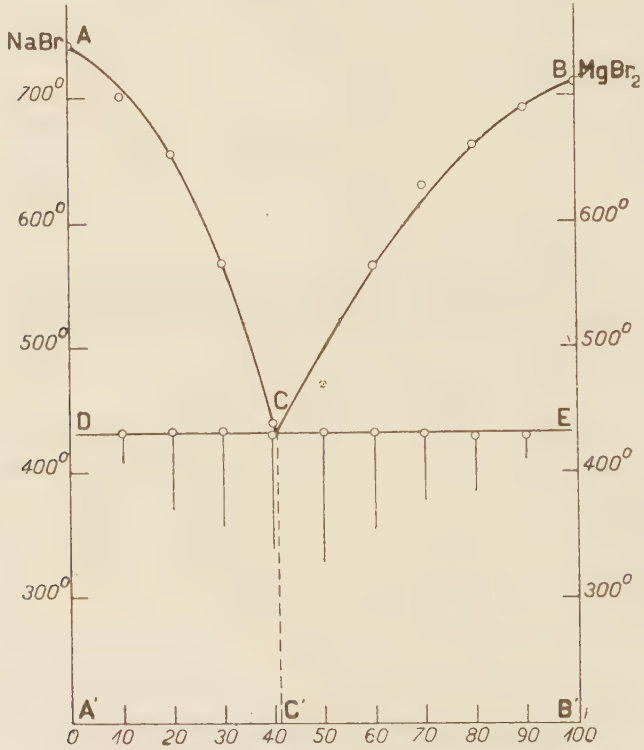

Fig. 7. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Systems Natriumbromid-Magnesiumbromid.

Maximum. Die eutektische Gerade DE reicht bis an die Temperaturachsen AA' und BB' heran. Mischfähigkeit von Natriumbromid und Magnesiumbromid im kristallisierten Zustande besteht also nicht.

Da als kristallisierte Phasen nur die beiden Komponenten auftreten, so gestaltete sich die Untersuchung von Dünn-

Tabelle 7. Natriumbromid-Magnesiumbromid.

Nr.	Gehalt an $MgBr_2$		Beginn der prim. Krist.	Eutekt. Krist.	
	Mol.-%	Gew.-%	° C	Beginn ° C	Dauer Sek.
1	0	0	742	—	—
2	10	16.58	702	431	120
3	20	30.91	656	432	310
4	30	43.40	567	432	380
5	40	54.40	438	429	470
6	50	64.15	470	431	520
7	60	72.86	565	431	390
8	70	80.68	629	430	280
9	80	87.74	662	428	240
10	90	94.15	690	428	110
11	100	100	711	—	—

schliffen aus den Kristallisationsprodukten sehr einfach. Im Konzentrationsgebiet $A'C'$ liegen primäre Einsprenglinge von isotropen Natriumbromidkristallen in einer schwach doppeltbrechenden, eutektischen Grundmasse aus dieser Kristallart und hexagonalem Magnesiumbromid. Ein Schliff mit 40 Mol.-% $MgBr_2$ zeigt in überwiegender Menge das äußerst feinkörnige Eutektikum. In derselben Grundmasse liegen im Gebiet $B'C'$ hexagonale Prismen von Magnesiumbromid.

Natriumbromid-Calciumbromid.

(Tab. 8. Fig. 8. Taf. II, 5 u. 6, III, 1.)

Natriumbromid bildet mit Calciumbromid eine Reihe von Mischkristallen, die bei 514° eine sehr erhebliche Lücke von 53 Molekülprozenten besitzt, und zwar löst das höher schmelzende Natriumbromid mehr von der anderen Komponente auf als umgekehrt. Die Grenzen der Mischungslücke werden durch die Konzentrationen der gesättigten Mischkristalle D und E bestimmt, und ergeben sich aus der Zeitdauer der eutektischen Kristallisationen zu 33 Mol.-% $CaBr_2$ für den natriumbromidreichen gesättigten Mischkristall D und zu 86 Mol.-% $CaBr_2$ für den calciumbromidreichen gesättigten Mischkristall E. Der Verlauf der Soliduskurven AD und BE, sowie der der beiden konjugierten Äste DF und EG der Löslichkeitskurven der beiden Kristallarten, konnte experimentell nicht sicher festgestellt werden. Jedoch bestimmen die Schmelzkurven das Diagramm und damit die Kristallisation der Schmelzen vollkommen.

Im Gebiet $A'F$ bzw. $B'G$ erwartet man nun ein Gemenge einheitlicher, natriumbromidreicher bzw. calciumbromidreicher Misch-

Tabelle 8. Natriumbromid-Calciumbromid.

Nr.	Gehalt an $CaBr_2$		Primäre Krist.		Eutekt. Krist.		Umwandlung	
	Mol.-%	Gew.-%	Beginn ° C	Ende ° C	Beginn ° C	Dauer Sek.	Beginn ° C	Dauer Sek.
1	0	0	742	—	—	—	—	—
2	10	17.75	717	700	—	—	—	—
3	20	32.69	677	646	—	—	—	—
4	30	45.43	631	?	—	—	—	—
5	35	51.12	613	—	500	Knick	—	—
6	40	56.43	584	—	499	40	442	40
7	45	61.38	555	—	505	100	466	40
8	50	66.02	534	—	514	170	466	40
9	55	70.36	523	—	513	180	469	40
10	60	74.45	—	—	514	200	468	40
11	65	78.30	563	—	511	130	469	50
12	66.66	79.53	564	—	509	100	470	60
13	70	81.93	609	—	513	100	469	30
14	80	88.60	650	—	508	70	468	30
15	90	94.59	694	?	—	—	—	—
16	100	100	730	—	—	—	—	—

kristalle. Das ist auch in der Tat der Fall. Dünnschliffe aus den erkalteten Schmelzen dieser Gebiete weisen eine vollständig homogene Struktur auf. Ein Schliff einer Schmelze mit 20 Mol.-% $CaBr_2$ zeigt isotrope natriumbromidreiche Mischkristalle, die deutliche Spaltbarkeit nach dem Hexaeder erkennen lassen (Taf. II, 5). Im Dünnschliffe einer Schmelze mit 90 Mol.-% $CaBr_2$ erkennt man stark doppeltbrechende calciumbromidreiche Mischkristalle. Hier deuten die unregelmäßigen Spaltrisse darauf hin, daß kristallographische Begrenzungselemente nicht vorhanden sind.

Fällt die Zusammensetzung der Schmelze in die Mischungslücke *DE*, so sollte man in Schliffen dieser Konzentrationen primäre Einsprenglinge des gesättigten Mischkristalle *D* oder *E* in einer eutektischen Grundmasse aus diesen beiden Kristallarten erwarten. Jedoch sind die Dünnschliffe aus diesem Gebiet mit dieser Forderung nicht in Einklang zu bringen, sie weisen alle ein gänzlich anderes Strukturbild auf.

Der Grund dieser Strukturänderung ist nun in einer chemischen Reaktion zwischen den Kristallarten, die sich aus der Schmelze gebildet haben, zu suchen. Da sich auf den Abkühlungskurven der langsam erkalteten Schmelzen zwischen *D* und *E* bei 469° ein deutlich ausgesprochener Haltepunkt findet, so wird man die Wärmeentwicklung bei dieser Temperatur mit der Strukturänderung in Zusammenhang bringen.

Ein Blick auf das Diagramm lehrt, daß diese Haltepunkte auf den Abkühlungskurven fast aller Schmelzen von gleich kurzer Dauer sind. Erst auf der Abkühlungskurve einer Schmelze mit 65 Mol. % $CaBr_2$ steigt sie von 40 auf 50 Sek., um bei 66.67 Mol.-% $CaBr_2$ den höchsten Wert 60 Sek. zu erreichen. Auf Grund der thermischen

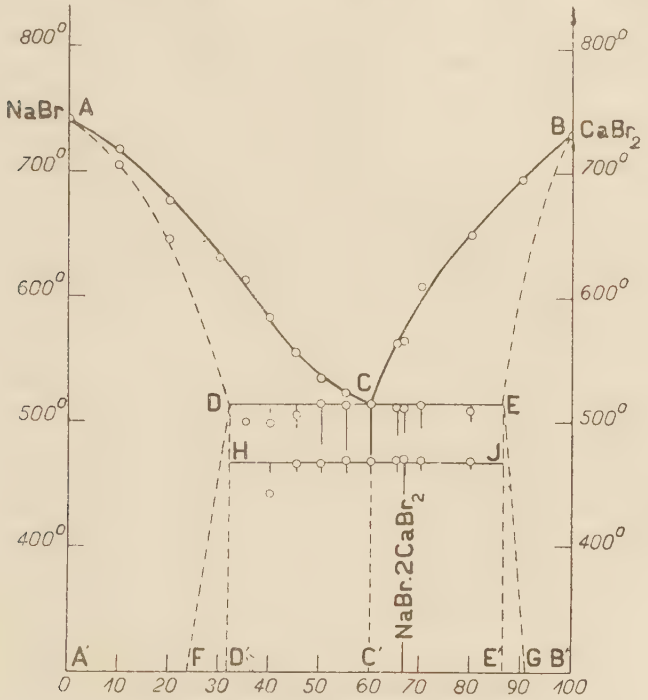

Fig. 8. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Systems Natriumbromid–Calciumbromid.

Erscheinungen kann man also annehmen, daß bei langsamer Abkühlung die beiden Grenzmischkristalle D und E bei 469° zu der Verbindung

$$NaBr \,.\, 2CaBr_2 = D_{12}$$

zusammentreten. Der Umstand, daß die Struktur des Eutektikums äußerst feinkörnig ist, begünstigt die Bildung der Verbindung in Schmelzen, die der eutektischen Konzentration sich nähern, außerordentlich. Denn zwischen den feinen Kristalliten des Eutektikums wird sich naturgemäß diese Reaktion im kristallisierten Zustande am schnellsten vollziehen.

Die mikroskopische Untersuchung der Dünnschliffe bestätigte auch hier wieder die thermischen Befunde in allen Einzelheiten. Im Schliff einer Schmelze mit 40 Mol.-% $CaBr_2$ (Taf. II, 6) sieht man noch primäre Einsprenglinge von natriumbromidreichen Grenzmischkristallen *D*. Diese zeigen deutliche Spuren einer beginnenden Umwandlung in die Verbindung D_{12}, von der zunächst die sie umgebende, eutektisch erstarrte Restschmelze betroffen wurde. Eine eutektische Struktur ist daher nirgends mehr vorhanden. Diese Erscheinung wiederholt sich im Dünnschliff einer Schmelze mit 80 Mol.-% $CaBr_2$, in welchem jedoch calciumbromidreiche Grenzmischkristalle *E* in charakteristischen Wachstumsformen das primäre Ausscheidungsprodukt bilden (Taf. III, 1). Im Schliff einer Schmelze mit 45 Mol.-% $CaBr_2$ kann man endlich noch etwas von der Struktur der eutektisch erstarrten Grundmasse aus den Grenzmischkristallen *D* und *E* erkennen. Infolge schneller Abkühlung erfolgte hier die Umsetzung zu dem Doppelsalze nur unvollständig.

Die Bildung einer Verbindung aus zwei gesättigten Grenzmischkristallen bei der Abkühlung ist bei Salzgemischen meines Wissens noch nicht beobachtet worden. Dagegen berichtet G. Tammann[1] von ganz analogen Reaktionen im kristallisierten Zustande bei Legierungen. So konnte in folgenden vier Fällen die Bildung einer neuen Kristallart aus zwei vorhandenen mikroskopisch und thermisch näher verfolgt werden:

Tl–Sb[2], Ni–Sb[3], Ni–Sn[4], Ni–Si[5],

Natriumbromid–Strontiumbromid.

(Tab. 9. Fig. 9. Taf. III, 2.)

Das vorliegende Konzentrations-Temperatur-Diagramm (Fig. 9) liefert wieder ein Beispiel für die vollständige Mischbarkeit der beiden Komponenten im flüssigen Zustande und für die vollständige Nichtmischbarkeit im kristallisierten Zustande. Die Schmelzkurve des Systems besteht aus den beiden fast geradlinig verlaufenden Ästen *AC* und *BC*, die sich im eutektischen Punkte *C* bei 486° und der Konzentration 61 Mol.-% $SrBr_2$ schneiden. Längs *AC* wird die Schmelztemperatur von Natriumbromid und längs *BC* die

[1] G. Tammann, Lehrbuch der Metallographie 1914, 196.
[2] Williams, *Z. anorg. Chem.* **50** (1906), 127.
[3] Lossew, *Z. anorg. Chem.* **49** (1906), 58.
[4] Voss, *Z. anorg. Chem.* **57** (1908), 34.
[5] Guertler u. Tammann, *Z. anorg. Chem.* **49** (1906), 93.

Tabelle 9. Natriumbromid-Strontiumbromid.

Nr.	Gehalt an $SrBr_2$		Beginn der prim. Krist.	Eutekt. Krist.	
	Mol.-%	Gew.-%	° C	Beginn ° C	Dauer Sek.
1	0	0	742	—	—
2	5	11.24	727	477	50
3	15	29.79	695	486	130
4	30	50.75	637	486	220
5	45	66.31	567	485	330
6	61	79.00	—	486	450
7	75	87.83	546	486	260
8	90	95.58	607	482	90
9	100	100	643	—	—

Schmelztemperatur von Strontiumbromid durch Zusatz der anderen Komponente erniedrigt. Die Ergebnisse der mikroskopischen Untersuchung von Dünnschliffen aus den Kristallisationsprodukten be-

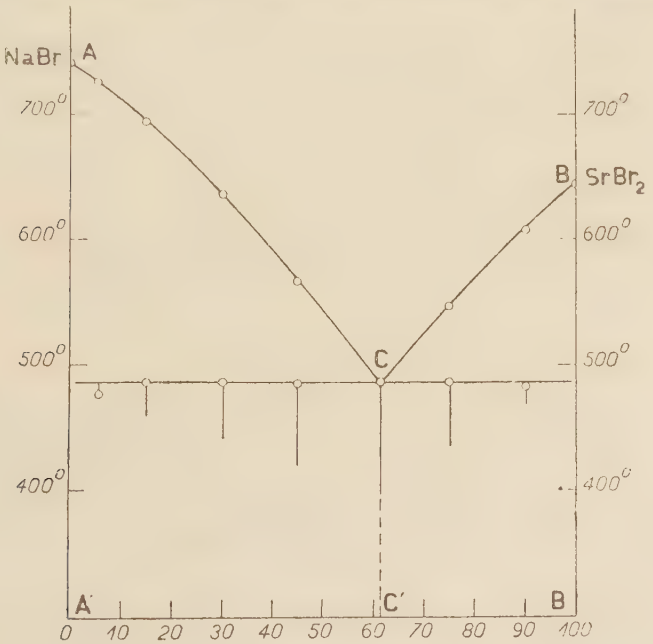

Fig. 9. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Systems Natriumbromid–Strontiumbromid.

stätigten die thermischen Befunde. Ein Schliff der Konzentration C' zeigt ausschließlich ein feinkörniges, oft auch streifig angeordnetes Eutektikum. Im Gebiet $A'\,C'$ liegen in derselben schwach doppelt-

brechenden, eutektischen Grundmasse reguläre Natriumbromidkristalle, während zwischen B und C hexagonale Strontiumbromidkristalle das primäre Ausscheidungsprodukt bilden.

Natriumbromid–Bariumbromid.

(Tab. 10. Fig. 10. Taf. III, 3.)

Das Zustandsdiagramm (Fig. 10) stellt wieder den einfachsten Typus dar. Ich beschränke mich daher auf die Angabe der wichtigsten Punkte. Die Kurven AC und BC des Beginns der Kristalli-

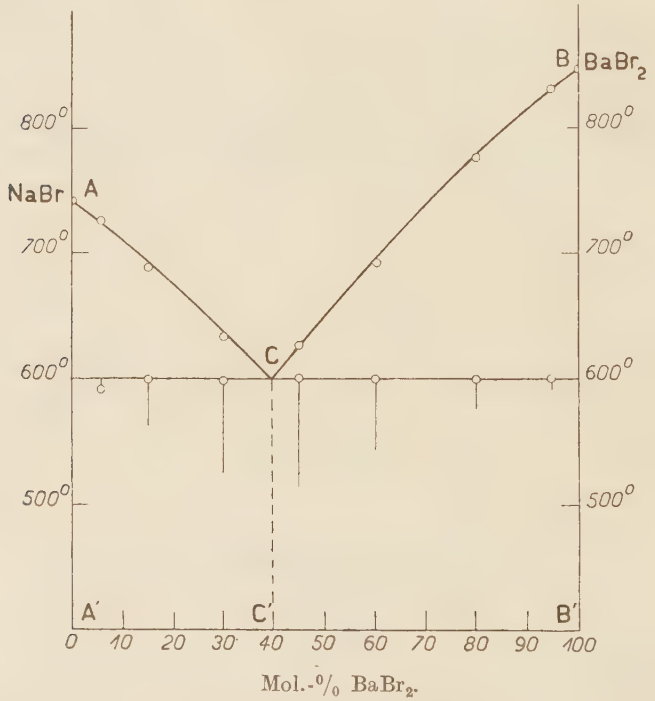

Fig. 10. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Systems Natriumbromid–Bariumbromid.

sation verlaufen fast geradlinig und schneiden sich im Punkte C, der einer Temperatur von 600° und einer Konzentration von etwa 40 Mol.-% $BaBr_2$ entspricht. Geringe Unterkühlungen zeigten sich auf den Abkühlungskurven sowohl bei den Temperaturen der primären Ausscheidungen, als auch bei denen der eutektischen Kristallisationen.

Die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation ändert sich fast proportional mit der Konzentration und verschwindet bei den reinen

Tabelle 10. Natriumbromid-Bariumbromid.

Nr.	Gehalt an $BaBr_2$		Beginn der prim. Krist.	Eutekt. Krist.	
	Mol.-%	Gew.-%	° C	Beginn ° C	Dauer Sek.
1	0	0	742	—	—
2	5	13.19	726	591	65
3	15	33.76	688	599	190
4	30	55.31	632	598	380
5	45	70.26	626	600	440
6	60	81.25	692	599	290
7	80	92.03	777	600	120
8	95	98.21	831	600	40
9	100	100	847	—	—

Stoffen. Mischfähigkeit im kristallisierten Zustande besteht also nicht. Die fächerförmige Ausbildung des Eutektikums war besonders gut in Schliffen von bariumbromidreichen Schmelzen zu erkennen (Taf. III, 3). In diesem Gebiet wurde als primäres Kristallisationsprodukt monoklines Bariumbromid in charakteristischen Wachstumsformen angetroffen, während bei den Konzentrationen zwischen A' und C' einfachbrechende Kristallskelette von Natriumbromid das erste Ausscheidungsprodukt bildeten.

IV. Die binären Systeme aus Kaliumbromid mit Magnesium-, Calcium-, Strontium- und Bariumbromid.

(Tab. 11—14. Fig. 11—14. Taf. III, 4—6, IV.)

Kaliumbromid-Magnesiumbromid.

(Tab. 11. Fig. 11. Taf. III, 4 u. 5.)

Das Existenzgebiet der homogenen flüssigen Phasen wird durch die Kristallisationskurve $ACDEB$ (Fig. 11) begrenzt. Sie besteht aus den vier Ästen AC, CD, DE und EB, von denen jeder einer kristallisierten Phase entspricht, und zwar kristallisieren außer den reinen Stoffen noch die beiden Verbindungen:

$$2\,KBr\,.\,MgBr_2 = D_{21} \quad \text{und} \quad KBr\,.\,MgBr_2 = D_{11}$$

aus dem Schmelzfluß aus.

Merkliche Mischfähigkeit zwischen den kristallisierten Phasen besteht nicht.

Da die Kurven AC und BE außerordentlich steil verlaufen, so wird eine geringe Unterkühlung, oder eine kleine Änderung der Konzentration, wie sie leicht durch Zersetzung der Schmelze entstehen kann, einen bedeutenden Fehler in der Angabe der Tem-

peratur der primären Kristallisation bewirken können. Hiermit finden die von dem normalen Verlauf der Kurve abweichenden Werte in diesem System, wie auch in allen anderen, ihre Erklärung.

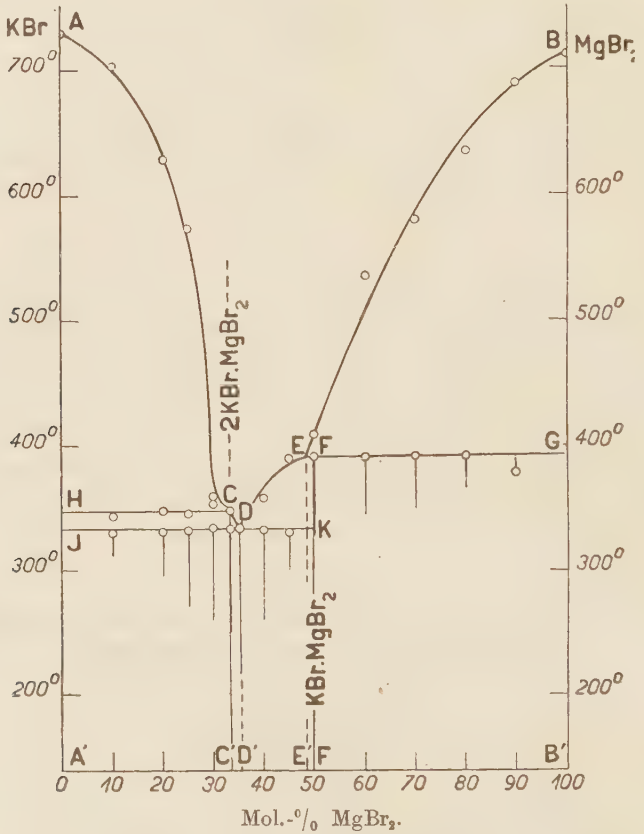

Fig. 11. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Systems Kaliumbromid–Magnesiumbromid.

Als erste Verbindung bilden die beiden Komponenten bei 348° und bei einer Konzentration von 33.33 Mol.-% $MgBr_2$

das Doppelsalz $2\,KBr \,.\, MgBr_2$

Da die Verbindung, wie die Figur zeigt, gerade noch einen echten Schmelzpunkt hat, so müßte auch bei dieser Konzentration die Zeitdauer der eutektischen Kristallisation, die in *D* ihr Maximum erreicht, gleich Null werden. Trotz kräftigen Umrührens konnte aber die vollständige Umsetzung von Kaliumbromid mit der Schmelze zu dem Doppelsalz D_{21} nicht erreicht werden, was in dem

Tabelle 11. Kaliumbromid-Magnesiumbromid.

Nr.	Gehalt an $MgBr_2$		Beginn der prim. Krist.	Eutekt. Krist.		Peritekt. Krist.	
	Mol.-%	Gew.-%	° C	Beginn ° C	Dauer Sek.	Beginn ° C	Dauer Sek.
1	0	0	730	—	—	—	—
2	10	14.67	703	330	110	343	Knick
3	20	27.89	629	331	190	348	,,
4	25	34.03	573	332	310	345	,,
5	30	39.87	359	334	370	353	,,
6	33.33	43.62	348	333	420	—	,,
7	35	45.45	—	334	590	—	—
8	40	50.78	358	333	370	—	—
9	45	55.87	389	331	170	—	—
10	50	60.74	409	—	—	391	310
11	60	69.89	536	—	—	391	230
12	70	78.31	580	—	—	391	210
13	80	86,09	635	—	—	391	130
14	90	93.30	688	—	—	377	90
15	100	100	711	—	—	—	—

abnormen Verhalten der Haltezeiten zum Ausdruck kommt. Auf den Abkühlungskurven zwischen *A* und *C* findet sich bei etwa 348° ein deutlich ausgesprochener Knick, der von *H* nach *C* nur wenig, aber doch deutlich zunimmt, und bei *C* den höchst beobachteten Wert erreicht. Dagegen besitzt die nur 14° tiefer eintretende Bildung des Eutektikums hier den beträchtlichen Wert von 420 Sek. und beträgt noch bei einer Konzentration von 10 Mol.-% $MgBr_2$ 110 Sek. Die auf der Kurve *AC* sich ausscheidenden Kaliumbromidkristalle werden nämlich bei 348° von der sich bildenden Verbindung umhüllt und können, da die Diffusion der Schmelze durch die umhüllende Schicht zu gering ist, mit der Schmelze nicht mehr in Reaktion treten. Begünstigt wird diese unvollständige Umsetzung noch durch die schnelle Abkühlungsgeschwindigkeit und durch die Schwierigkeit, die Temperatur innerhalb des kleinen Intervalles von durchschnittlich 14° längere Zeit konstant zu halten. Die Herstellung des Gleichgewichts wird auf diese Weise verhindert.

In Übereinstimmung mit diesem thermischen Befunde befinden sich auch die aus dem Gebiet *A' C'* hergestellten Dünnschliffe. Primär ausgeschiedene reguläre Kaliumbromidkristalle sind von dem anisotropen Doppelsalz D_{21} randlich umhüllt, die Zwischenräume sind durch eine eutektisch kristallisierte Restschmelze ausgefüllt (Taf. III, 4). Ein Schliff einer Schmelze mit 10 Mol.-% $MgBr_2$ zeigt das streifig angeordnete Eutektikum in besonders schöner Weise.

Es sei noch erwähnt, daß es Loewig[1] gelang, aus der wässerigen Lösung von Magnesiumbromid und Kaliumbromid das prismatisch kristallisierende Doppelsalz $2KBr . MgBr_2 . 6H_2O$ zu gewinnen.

Die zweite Kristallart

das Doppelsalz $KBr . MgBr_2$

wird aus gleichen molekularen Mengen der beiden Komponenten gebildet, und zwar hat man es mit einer Verbindung mit inkongruentem Schmelzpunkt zu tun. Das auf dem Kurvenast BE primär kristallisierte Magnesiumbromid setzt sich bei 391° mit der flüssigen Schmelze unter Bildung von D_{II} um. Die Dauer dieser Umsetzung ist am größten für die Schmelze F' (50 Mol.-% $MgBr_2$) und nimmt nach G hin, wo sie Null wird, linear ab. Dünnschliffe aus den Kristallisationsprodukten dieses Gebietes zeigen typische Peritektalstruktur. Hexagonale Magnesiumbromidkristalle sind von einer Grundmasse aus anisotropem D_{II} umgeben.

Im Konzentrationsgebiet $D' E'$ kristallisiert D_{II} bei den Temperaturen der Kurve ED primär. Ein Präparat mit 45 Mol.-% $MgBr_2$ zeigt das Doppelsalz D_{II} in großen, optisch anisotropen Einsprenglingen (Taf. III, 5). Im konvergenten polarisierten Licht konnte ich das Achsenbild optisch zweiachsiger Kristalle mit sehr großem Achsenwinkel feststellen. Der Charakter der Doppelbrechung ist negativ. Da eine schiefe Auslöschung niemals beobachtet wurde, so ist zu vermuten, daß das Doppelsalz $KBr . MgBr_2$ rhombische Kristallform besitzt. Auch von dieser Verbindung ist ein analog zusammengesetztes Hydrat $KBr . MgBr_2 . 6H_2O$ bekannt, das De Schulten[2] bei langsamer Verdunstung einer Lösung von 30 g KBr und 700 g $MgBr_2 . 6H_2O$ über Schwefelsäure erhielt.

Kaliumbromid–Calciumbromid.

(Tab. 12. Fig. 12. Taf. III, 6.)

Bemerkenswert ist, daß die beiden Komponenten denselben Schmelzpunkt bei 730° haben. Eine Folge hiervon ist wohl die fast symmetrische Anordnung der Schmelzkurve. Sie besteht aus den drei Ästen AD, DCE und EB, von denen der mittlere ein sehr ausgeprägtes Maximum in C besitzt. Kaliumbromid und

---

[1] Loewig, *Repert.* **29**, 261 aus Gmelin-Kraut, *Handb. d. anorg. Chem.* **2** (1909), 2, 486.

[2] De Schulten, *Bull. soc. chim. Par.* **17** (1897), 167.

Calciumbromid bilden also in dem molekularen Verhältnis 1 : 1 eine Verbindung

$$KBr \,.\, CaBr_2 = D_{II} \,,$$

die bei 637° einen echten Schmelzpunkt besitzt.

Wie Ruer[1] hervorgehoben hat, ist die Voraussetzung, daß eine Verbindung ohne Zersetzung schmelzbar ist, kaum jemals streng

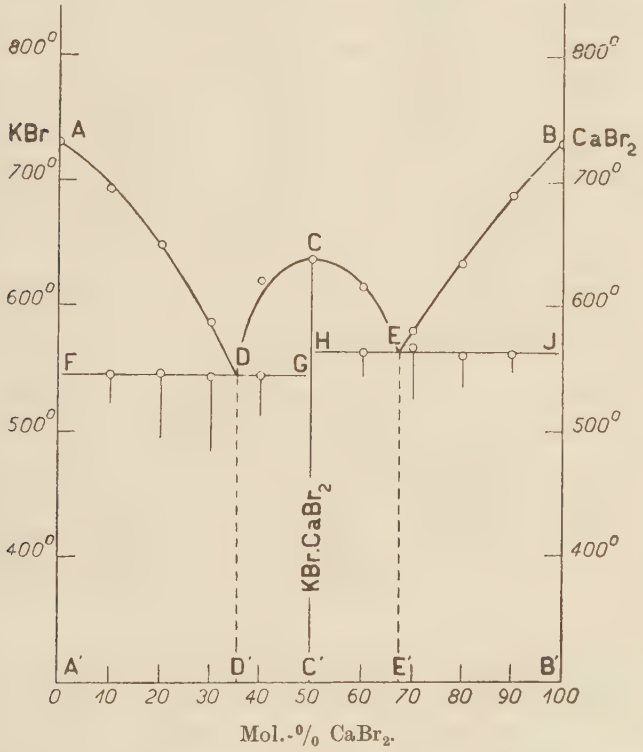

Fig. 12. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Systems Kaliumbromid–Calciumbromid.

erfüllt. Die geschmolzene Verbindung ist in Wirklichkeit stets zu einem, wenn auch geringen Teil in ihre Komponenten dissoziiert. Durch Zusatz eines der reinen Stoffe geht aber der Dissoziationsgrad zurück, und so wird ein Teil dieses Zusatzes zur Rückbildung der Verbindung verbraucht und kann nicht bei der Erniedrigung des Schmelzpunktes mitwirken. Der Schmelzpunkt fällt deshalb in der Regel zu hoch aus. Diesem Umstande ist wohl die Gestalt

[1] R. Ruer, Metallographie in element. Darst. Hamburg u. Leipzig. 1907, 78.

Tabelle 12. Kaliumbromid-Calciumbromid.

Nr.	Gehalt an $CaBr_2$		Beginn der prim. Krist.	Eutekt. Krist.	
	Mol.-%	Gew.-%	° C	Beginn ° C	Dauer Sek.
1	0	0	730	—	—
2	10	15.73	693	544	120
3	20	29.58	648	545	260
4	30	41.86	586	542	310
5	40	52.83	619	543	170
6	50	62.68	637	—	—
7	60	71.59	614	562	100
8	70	79.67	580	567	190
9	80	87.04	634	560	140
10	90	93.80	689	561	80
11	100	100	730	—	—

des in einem elliptischen Bogen verlaufenden Kurvenastes DCE zuzuschreiben.

Die Gerade CC' teilt das Gesamtdiagramm in die beiden Teildiagramme:

$$KBr - D_{II} \quad \text{und} \quad D_{II} - CaBr_2 .$$

Aus der Länge der an die eutektische Gerade FG angetragenen und der Temperaturachse AA' benachbarten Haltezeiten geht hervor, daß D_{II} mit Kaliumbromid im kristallisierten Zustande nicht mischbar ist. Die Eutektikale HJ reicht ebenfalls bis an die Temperaturachse BB' heran. D_{II} ist auch mit Calciumbromid im kristallisierten Zustande nicht merklich mischbar. Jedes der beiden Teildiagramme entspricht daher dem Grenzfall des Kristallisationstypus V.

Durch den Schnitt der Kurvenäste AD und BE mit den eutektischen Geraden ergeben sich die eutektischen Punkte D und E zu 35 Mol.-% $CaBr_2$ bei 544° und zu 67.5 Mol.-% $CaBr_2$ bei 563°, was auch durch Interpolation der eutektischen Haltezeiten auf FG und HJ bestätigt wird.

Die Schmelzkurve trennt hiernach folgende Gleichgewichtsgebiete von dem Existenzgebiet der homogenen flüssigen Mischungen:

1. ADF Gleichgewichtsgebiet von KBr und Schmelze.

2. CDG und CEH Gleichgewichtsgebiete von $KBr . CaBr_2$ und Schmelze.

3. BEJ Gleichgewichtsgebiet von $CaBr_2$ und Schmelze.

4. Unterhalb der Eutektikalen FG und HJ befinden sich die Existenzgebiete von eutektischen Gemengen aus $KBr . CaBr_2$ und KBr bzw. $CaBr_2$.

Die Folgerungen des Diagramms wurden auch in diesem System durch die Untersuchungen der Dünnschliffe bestätigt. Im Gebiet $A'D'$ tritt reguläres Kaliumbromid als primäres Ausscheidungsprodukt auf. Ein Schliff einer Schmelze mit 30 Mol.-% $CaBr_2$ zeigt Kristallskelette dieser Komponente in einer äußerst feinkörnigen eutektischen Grundmasse, deren zweiter Bestandteil das anisotrope Doppelsalz $KBr \cdot CaBr_2$ bildet. Diese Kristallart scheidet sich im Gebiet $D'E'$ primär aus; es bildet Wachstumsformen ohne scharfe Kristallbegrenzungen, mit vielen unregelmäßig verlaufenden Spaltrissen. Im konvergenten polarisierten Licht erkennt man das Achsenbild optisch zweiachsiger Kristalle. Charakter der Doppelbrechung negativ. Wahrscheinlich kristallisiert $KBr \cdot CaBr_2$ rhombisch und ist mit dem Doppelsalz $KCl \cdot CaCl_2$ isomorph. In Dünnschliffen aus dem Gebiet $E'B'$ erkennt man endlich primäre Einsprenglinge von monoklinem Calciumbromid, in einer eutektischen Grundmasse aus dieser Kristallart und anisotropen Doppelsalz $KBr \cdot CaBr_2$, die auch bei starker Vergrößerung nicht in ihre Bestandteile aufzulösen war. (Tafel III, 6.)

Kaliumbromid–Strontiumbromid.

(Tab. 13. Fig. 13. Taf. IV, 1—4.)

Die thermischen Ergebnisse der untersuchten Schmelzen sind in Tab. 13 und Fig. 13 zusammengestellt. Aus dem Konzentrations-Temperatur-Diagramm ist ersichtlich, daß Kaliumbromid mit Strontiumbromid zwei Verbindungen bildet:

$$2KBr \cdot SrBr_2 = D_{21},$$
$$KBr \cdot 2SrBr_2 = D_{12}.$$

Mischfähigkeit zwischen den kristallisierten Phasen konnte nicht ermittelt werden.

Die Kurve der gegenseitigen Schmelztemperaturerniedrigungen der beiden Komponenten besteht aus den vier Kurvenästen AE, ECF, FDG und GB. Bei C (33.33 Mol.-% $SrBr_2$) und D (66.67 Mol.-% $SrBr_2$) sind deutlich ausgeprägte Maxima vorhanden. Die beiden aus dem Schmelzfluß kristallisierenden Verbindungen besitzen demnach echte Schmelzpunkte, D_{21} bei 559° und D_{12} bei 574°. Durch die den Doppelsalzen zugehörigen Ordinaten CC' und DD' wird das Gesamtdiagramm in drei Teildiagramme zerlegt:

$$KBr - 2KBr \cdot SrBr_2 \ (A'–C'),$$
$$2KBr \cdot SrBr_2 - KBr \cdot 2SrBr_2 \ (C'–D'),$$
$$KBr \cdot 2SrBr_2 - SrBr_2 \ (D'–B').$$

Jedes Teildiagramm ist ein Beispiel für den Kristallisationstypus *V* (Grenzfall völliger Nichtmischbarkeit). Die eutektischen Punkte *E*, *F*, *G* liegen bei den Temperaturen 556°, 534°, 562° und den Konzentrationen mit etwa 29, 50 und 82 Mol.-% $SrBr_2$. Das Zustandsdiagramm zerfällt somit in folgende Gebiete:

1. Oberhalb der Schmelzkurve *AECFDGB* Gebiet der homogenen flüssigen Mischungen.

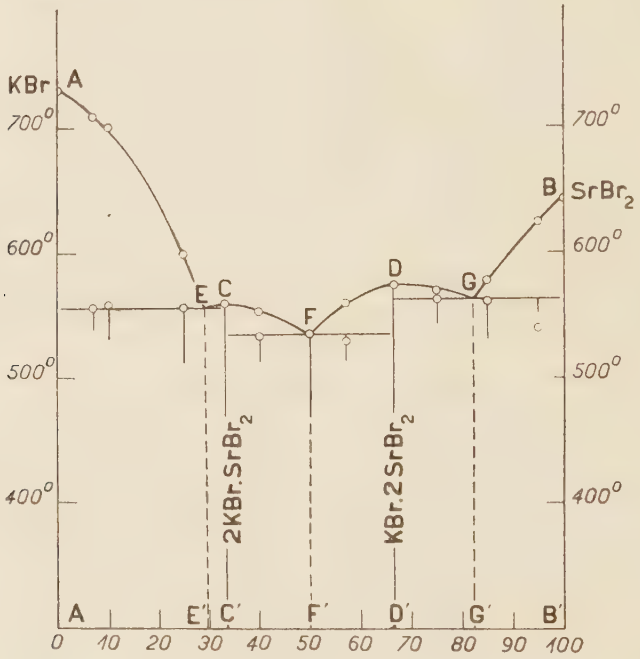

Fig. 13. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Systems Kaliumbromid–Strontiumbromid.

2. Gleichgewichtsgebiet von KBr und Schmelze begrenzt durch *AE* und die durch *E* gehende Eutektikale.

3. Gleichgewichtsgebiete von $2KBr \cdot SrBr_2$ und Schmelze, begrenzt durch die Kurvenäste *CE* und *CF* und die durch *E* und *F* gehenden Eutektikalen.

4. Unterhalb der durch *E* gehenden eutektischen Geraden: Existenzgebiet von eutektischen Gemengen aus KBr und $2KBr \cdot SrBr_2$.

5. Gleichgewichtsgebiete von $KBr \cdot 2SrBr_2$ und Schmelze, begrenzt durch die Kurvenäste *DF* und *DG* und die durch *F* und *G* gehenden Eutektikalen.

6. Unterhalb der durch F gehenden eutektischen Geraden: Existenzgebiet von eutektischen Gemengen aus den Doppelsalzen $2KBr \cdot SrBr_2$ und $KBr \cdot 2SrBr_2$.

7. Gleichgewichtsgebiet von $SrBr_2$ und Schmelze, begrenzt durch BG und die durch G gehende Eutektikale.

8. Unterhalb der eutektischen Geraden durch G: Existenzgebiet von eutektischen Gemengen aus $KBr \cdot 2SrBr_2$ und $SrBr_2$.

Mit diesem thermischen Befunde stimmt das Aussehen der erkalteten Kristallisationsprodukte und das Ergebnis der mikroskopischen Untersuchung der Dünnschliffe vollkommen überein. Im Gebiet $A'E'$ bilden reguläre Kaliumbromidkristalle primäre Einsprenglinge. Zwischen diesen konnte man in Schmelzen mit 7 und 10 Mol.-% $SrBr_2$ eine doppeltbrechende eutektische Grundmasse aus dieser Kristallart und anisotropem Doppelsalz D_{21} deutlich erkennen (Taf. IV, 1). Je mehr aber die Zusammensetzung der Schmelze der Konzentration des Eutektikums E sich nähert, je mehr verschwindet die charakteristische Struktur des Eutektikums. In einer Schmelze mit 25 Mol.-% $SrBr_2$ liegen Kristallskelette von Kaliumbromid in einer Grundmasse, die nur aus der Verbindung D_{21} besteht (Taf. IV, 2). E. Vortisch[1], der diese Erscheinung bei dem gleichen System aus den Chloriden beobachtet hat, führt die abweichende Struktur auf ein verspätetes Einsetzen der eutektischen Kristallisation nach der primären von Kaliumbromid zurück. Hierdurch wird eine Konzentrationsverschiebung der flüssigen Phase in der Richtung nach C' hin verursacht und dadurch das durch den kurzen Ast EC begrenzte Gebiet $E'C'$ noch weiter verkleinert. Die Zusammensetzung des Eutektikums entspricht daher nahezu der Verbindung D_{21}. Auch trägt das Bestreben des einmal kristallisierten Doppelsalzes in der Schmelze ungehindert fortzuwachsen, gleichfalls zur Bildung der abnormen Struktur bei.

Im Teilsystem C'–D' treten die beiden Verbindungen D_{21} und D_{12} als einzige kristallisierte Phasen auf. Längs CF kristallisiert D_{21} primär (Taf. IV, 3). Es bildet regelmäßig begrenzte Wachstumsformen, die zu Spaltrissen und Umgrenzungen gerade auslöschen. Im konvergenten polarisierten Licht erkennt man das Achsenbild optisch zweiachsiger Kristalle. Der Charakter der Doppelbrechung ist positiv. $2KBr \cdot SrBr_2$ kristallisiert wahrscheinlich

[1] E. Vortisch, *N. Jahrb. f. Min. etc.*, Beil.-Bd. 38 (1914), 221.

Tabelle 13. Kaliumbromid-Strontiumbromid.

Nr.	Gehalt an $SrBr_2$		Beginn der prim. Krist.	Eutekt. Krist.	
	Mol.-%	Gew.-%	° C	Beginn ° C	Dauer Sek.
1	0	0	730	—	—
2	7	13.53	709	556	90
3	10	18.77	699	558	120
4	25	40.94	599	556	220
5	33.33	50.97	559	—	—
6	40	58.09	553	533	110
7	50	67.52	—	534	330
8	57	73.38	559	529	110
9	66.67	80.61	574	—	—
10	75	86.18	570	563	100
11	85	92.18	578	561	160
12	95	97.53	624	539	50
13	100	100	643	—	—

rhombisch. Ein Schliff einer Schmelze mit 50 Mol.-% $SrBr_2$ gibt die eutektische Grundmasse aus den beiden Doppelsalzen wieder (Taf. IV, 4). Die hellen Flecke des Strukturbildes deuten auf eine Kornvergrößerung im Eutektikum hin. Einsprenglinge fehlen. In Schmelzen der Konzentration F' bis G' bildet die Verbindung D_{12} das erste Ausscheidungsprodukt. Auch hier konnte das Achsenbild optisch zweiachsiger Kristalle mit negativem Charakter der Doppelbrechung festgestellt werden. Auslöschung erfolgt teils gerade, teils schief. $KBr \cdot 2SrBr_2$ kristallisiert daher wahrscheinlich monoklin, und ist, wie die Verbindung $2KBr \cdot SrBr_2$, mit der entsprechenden Chloridverbindung isomorph. Im Gebiet $G'B'$ endlich erkennt man primäre Einsprenglinge von hexagonalem Strontiumbromid.

Kaliumbromid-Bariumbromid.

(Tab. 14. Fig. 14. Taf. IV, 5 u. 6.)

In den drei vorhergehenden Systemen ist die Existenz von Doppelsalzen ermittelt worden, deren einer Bestandteil Kaliumbromid bildet und die mit den entsprechenden Chloridverbindungen isomorph sind. Die Ähnlichkeit in dem Verhalten von Kaliumbromid und Kaliumchlorid, mit den Erdalkalibromiden bzw. -chloriden aus dem Schmelzfluß in Doppelsalzen zu kristallisieren, läßt auch im vorliegenden System die Existenz einer Verbindung $2KBr \cdot BaBr_2$ voraussehen, da in dem System KCl-$BaCl_2$ ein analoges Doppelsalz festgestellt worden ist. Die thermische Untersuchung hat diese Vermutung bestätigt. Das Zustandsdiagramm ist in Fig. 14 wiedergegeben.

Die Schmelzkurve $ADCEB$ hat in C bei der Konzentration mit 33.33 Mol.-% $BaBr_2$ und 634° ein flaches Maximum; aus dem Schmelzfluß kristallisiert demnach die Verbindung

$$2KBr \,.\, BaBr_2 = D_{21} ,$$

deren Existenz auch durch die Tatsache bestätigt wird, daß die Haltezeiten auf den Eutektikalen durch D und E zufolge Extrapolation bei der Konzentration C' Null werden. Mischfähigkeit

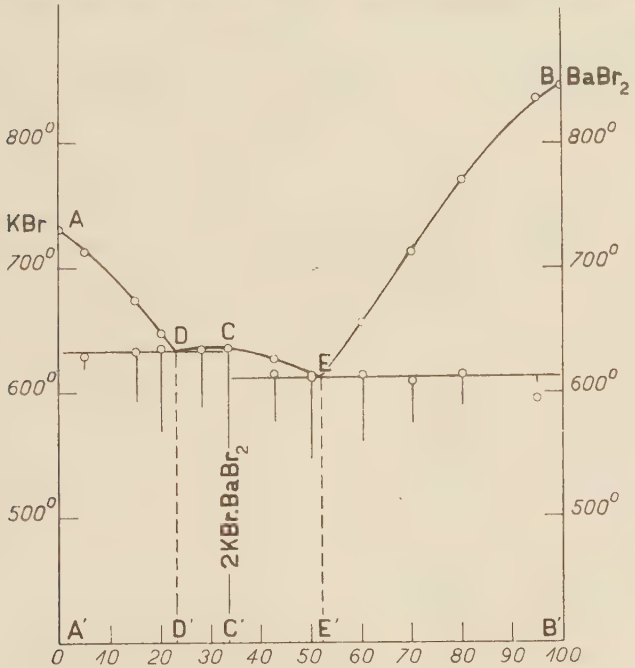

Fig. 14. Konzentrations-Temperatur-Diagramm des Systems Kaliumbromid–Bariumbromid.

zwischen den drei kristallisierten Phasen besteht nicht, denn die eutektischen Haltezeiten reichen beiderseits bis an die Temperaturachsen AA' und BB' heran. Die eutektischen Punkte D und E liegen bei den Temperaturen 632° und 612° und den Konzentrationen mit etwa 22.5 und 51.5 Mol.-% $BaBr_2$.

Das gesamte Schmelzdiagramm umfaßt hiernach folgende sieben Zustandsgebiete:

1. Oberhalb $ADCEB$ Existenzgebiet der homogenen flüssigen Mischungen.

2. Gleichgewichtsgebiet von KBr und Schmelze, begrenzt durch AD und die durch D gehende eutektische Gerade.

3 und 4. Gleichgewichtsgebiete von $2KBr . BaBr_2$ und Schmelze, begrenzt durch die Kurvenäste CD und CE und die durch D und E gehenden eutektischen Geraden.

5. Unterhalb der durch D gehenden Eutektikalen: Existenzgebiet von eutektischen Gemengen aus KBr und $2KBr . BaBr_2$.

6. Gleichgewichtsgebiet von $BaBr_2$ und Schmelze, begrenzt durch BE und die durch E gehende Eutektikale.

7. Existenzgebiet von eutektischen Gemengen aus $BaBr_2$ und $2KBr . BaBr_2$, unterhalb der durch E gehenden eutektischen Geraden.

Tabelle 14. Kaliumbromid-Bariumbromid.

Nr.	Gehalt an $BaBr_2$		Beginn der prim. Krist.	Eutekt. Krist.	
	Mol.-%	Gew.-%	° C	Beginn ° C	Dauer Sek.
1	0	0	730	—	—
2	5	11.62	712	629	70
3	15	30.59	673	632	200
4	20	38.43	646	634	320
5	28	49.27	633	633	230
6	33.33	55.53	634	—	—
7	42.5	64.86	626	614	180
8	50	71.41	612	611	330
9	60	78.93	655	613	260
10	70	85.35	712	608	190
11	80	90.90	770	614	120
12	95	97.94	835	594	30
13	100	100	847	—	—

Durch die Temperaturordinate CC' wird das System in zwei einfache Kristallisationstypen zerlegt:

$$KBr - 2KBr . BaBr_2 \ (A'\text{–}C'),$$
$$2KBr . BaBr_2 - BaBr_2 \ (C'\text{–}B').$$

Im Teilsystem A'–C' ist das unbedeutende Ansteigen des Kurvenastes DC und der geringe Konzentrationsunterschied zwischen dem eutektischen Punkte D und dem Schmelzpunkt des Doppelsalzes bemerkenswert. Dieser liegt nur 2° oberhalb der eutektischen Temperatur. Wir haben hier den ganz analogen Fall einer Konzentrationsverschiebung der flüssigen Phase nach dem Doppelsalz hin, wie im Teilsystem A'–C' der Fig. 13.

Ein Schliff einer Schmelze mit 20 Mol.-% $BaBr_2$ (Taf. IV, 5), die also in der Nähe des eutektischen Punktes *D* liegt, zeigt isotrope Kaliumbromidkristalle in einer Grundmasse aus rhombischem Doppelsalz $2KBr \cdot BaBr_2$. Aus diesen beiden Kristallarten ist erst tertiär ein Eutektikum gebildet worden, dessen Struktur an einigen Stellen des Schliffbildes deutlich zu erkennen ist (vgl. hierzu das von E. Vortisch[1] untersuchte System KCl–$BaCl_2$). Die Verbindung $2KBr \cdot BaBr_2$ kristallisiert längs *CD* und *CE* primär in stab- und leistenförmigen Kristallen, die zur Längserstreckung gerade auslöschen. Sie sind optisch zweiachsig und zeigen positiven Charakter der Doppelbrechung. D_{21} kristallisiert wahrscheinlich rhombisch und ist mit den Doppelsalzen $2KCl \cdot BaCl_2$, $2KBr \cdot SrBr_2$, $2KCl \cdot SrCl_2$ isomorph.

Tabelle 15. Zusammenstellung der bisher untersuchten binären Systeme aus den Bromiden und Vergleich mit den entsprechenden Chloridsystemen.

km = kontinuierliche Reihe von Mischkristallen.
bm = beschränkte Mischbarkeit.
nm = Mischkristalle fehlen.
D = Doppelsalz.

	Bromide	Chloride
Li–Na	*km*	*km* (Entmischung)
Li–K	*nm*	*nm*
Li–Ag	*km*	*bm*
Li–Mg	*bm*	*km*
Li–Ca	*bm*	*km* (Entmischung)
Li–Sr	*nm* (D_{12})	*nm*
Li–Ba	*nm*	*nm*
Na–K	*km*	*km* (Entmischung)
Na–Ag	*km*	*km*
Na–Mg	*nm*	*nm* (D_{11})
Na–Ca	*bm* (D_{12})	*nm* (D_{41}?)
Na–Sr	*nm*	*nm*
Na–Ba	*nm*	*nm*
Na–Cd	*nm*	*nm* (D_{21})
K–Ag	*nm*	*nm*
K–Cu	*nm* (D_{21})	*nm* (D_{21})
K–Mg	*nm* (D_{21}, D_{12})	*nm* (D_{21}, D_{12})
K–Ca	*nm* (D_{11})	*nm* (D_{11})
K–Sr	*nm* (D_{21}, D_{12})	*nm* (D_{21}, D_{12})
K–Ba	*nm* (D_{21})	*nm* (D_{21})
K–Cd	*nm* (D_{11}, D_{41})	*nm* (D_{11}, D_{41})
Rb–Ag	*nm* (*D*)	*nm*
Cu–Cd	*bm*	*km*
Pb–Bi	*nm* (*D*)	*nm* (*D*)
Pb–Hg	*nm*	*nm*

[1] E. Vortisch, *N. Jahrb. f. Min. etc.*, Beil.-Bd. **38** (1914), 225.

Ein Schliff einer Schmelze mit 50 Mol.-% $BaBr_2$ gibt das fast reine Eutektikum aus D_{21} und $BaBr_2$ wieder. Die hellen Flecke des Strukturbildes rühren von dem Doppelsalz her, das als führender Bestandteil diese Kornvergrößerung im Eutektikum hervorruft.

Zusammenfassung.

I. Von den Bromiden des Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba wurden auf Grund thermischer und optischer Untersuchungen Schmelztemperatur und Kristallsystem bestimmt. Die Abkühlungskurven der reinen Stoffe lieferten nicht die geringste Andeutung einer Umwandlung. Dimorphie im kristallisierten Zustande besteht also bis herab zu etwa 15° C bei keinem dieser Salze. Mit Ausnahme von Strontiumbromid, das aus dem Schmelzfluß hexagonal kristallisiert ($SrCl_2$ kristallisiert regulär), sind die Bromide mit den entsprechenden Chloriden isomorph.

Tab. 16 enthält Schmelztemperatur, Kristallsystem und Charakter der Doppelbrechung der wasserfreien, reinen Bromide.

Tabelle 16.

Bromid	Schmelztemperatur ° C	Kristallsystem	Charakter der Doppelbr.
Lithiumbromid	552	regulär	·
Natriumbromid	742	„	·
Kaliumbromid	730	„	·
Magnesiumbromid. . . .	711	hexagonal	−
Calciumbromid	730	monoklin	+
Strontiumbromid	643	hexagonal	−
Bariumbromid	847	monoklin	−

Die Schmelzpunkte der untersuchten Bromide sind durchweg niedriger als die der Chloride. Die Erstarrungspunkte entsprechender Metallhalogene sinken also mit steigendem Atomgewicht. Auf eine ähnliche Gsetzmäßigkeit hat Plato[1] schon 1903 aufmerksam gemacht.

II. Es wurden die binären Systeme aus den Bromiden der Alkalimetalle Li, Na, K untereinander und mit den Bromiden der Erdalkalien Mg, Ca, Sr, Ba thermisch und kristallographisch untersucht (Tab. 17).

[1] Plato, Regelm. in der Zusammens. eutekt. Misch. anorg. Salzpaare. Diss. Berlin 1903, S. 23.

Tabelle 17.

(Über die Bedeutung der Zeichen s. S. 45.)

LiBr	*km*	*nm*	*bm*	*bm*	*nm* D_{12}	*nm*
NaBr	*km*[1]	*nm*	*bm* D_{12}	*nm*	*nm*	
KBr	*nm* D_{21} D_{12}	*nm* D_{11}	*nm* D_{21} D_{12}	*nm* D_{11}		
	$MgBr_2$	$CaBr_2$	$SrBr_2$	$BaBr_2$		

1. LiBr – NaBr und NaBr – KBr

bilden beim Kristallisieren aus dem Schmelzfluß eine kontinuierliche Reihe von Mischkristallen.

2. LiBr – $MgBr_2$,
LiBr – $CaBr_2$,
NaBr – $CaBr_2$

zeigen im kristallisierten Zustande nur eine beschränkte Mischbarkeit.

3. In den Systemen:

LiBr – KBr,	NaBr – $MgBr_2$,	KBr – $MgBr_2$,
LiBr – $SrBr_2$,	NaBr – $SrBr_2$,	KBr – $CaBr_2$,
LiBr – $BaBr_2$,	NaBr – $BaBr_2$,	KBr – $SrBr_2$,
		KBr – $BaBr_2$

ist völlige Nichtmischbarkeit der Komponenten untereinander oder mit Doppelsalzen im kristallisierten Zustande festgestellt worden.

III. Die Existenz der in Tab. 18 zusammengestellten Doppelsalze wurde ermittelt.

---

[1] N. S. Kurnakow u. S. F. Zemczuznyi, *Z. anorg. Chem.* **52** (1907), 186.

Tabelle 18.

Doppelsalze			Schmelztemperatur	Spaltungstemperatur	Kristallsystem	Charakter d. Doppelbrech.
			°C.	°C.		
$LiBr \cdot 2SrBr_2$	Lithiumpentabromodistrontiat	$LiSr_2Br_5$	—	502	Monokl.	+
$NaBr \cdot 2CaBr_2$	Natriumpentabromodicalciat	$NaCa_2Br_5$	—	469	?	?
$2KBr \cdot MgBr_2$	Kaliumtetrabromomagnesiat	K_2MgBr_4	348	—	?	?
$KBr \cdot MgBr_2$	Kaliumtribromomagnesiat	$KMgBr_3$	—	391	Rhomb.	—
$KBr \cdot CaBr_2$	Kaliumtribromocalciat	$KCaBr_3$	637	—	Rhomb.	—
$2KBr \cdot SrBr_2$	Kaliumtetrabromostrontiat	K_2SrBr_4	559	—	Rhomb.	+
$KBr \cdot 2SrBr_2$	Kaliumpentabromodistrontiat	KSr_2Br_5	574	—	Monokl.	—
$2KBr \cdot BaBr_2$	Kaliumtetrabromobariat	K_2BaBr_4	634	—	Rhomb.	+

Von den acht hier aufgeführten Verbindungen weisen fünf einen echten Schmelzpunkt auf, während drei unter Zersetzung schmelzbar sind. Unter den letzteren nimmt das Doppelsalz $NaBr \cdot 2CaBr_2$, das im festen Zustande aus zwei gesättigten Grenzmischkristallen gebildet wird, eine besondere Stellung ein.

Die Tabelle läßt auch die außerordentlich große Verbindungsfähigkeit des Kaliumbromids mit den Bromiden der zweiwertigen Metalle erkennen, mit denen es ein oder mehrere Doppelsalze zu bilden vermag.

IV. Vergleicht man die untersuchten Systeme, so ist vor allem die Verschiedenheit in dem Verhalten von Lithium-, Natrium- und Kaliumbromid bemerkenswert. Der kontinuierlichen Reihe von Mischkristallen zwischen LiBr–NaBr und NaBr–KBr, steht die völlige Nichtmischbarkeit von LiBr–KBr gegenüber. LiBr ist mit $MgBr_2$ und $CaBr_2$, NaBr nur noch mit $CaBr_2$ beschränkt mischbar. KBr ist mit beiden nicht mischbar. Auch die oben erwähnte große Verbindungsfähigkeit mit den Bromiden der zweiwertigen Metalle, findet sich nur bei KBr. Es bildet NaBr mit $CaBr_2$, LiBr mit $SrBr_2$ je ein Doppelsalz.

V. Im allgemeinen verhalten sich die untersuchten Bromide bei der Ausscheidung aus ihren binären Schmelzen wie die Chloride der gleichen Metalle.

Verschieden ist der Kristallisationsverlauf in folgenden Systemen:

$LiBr–MgBr_2$ (*bm*) $LiCl–MgCl_2$ (*km*)
$LiBr–CaBr_2$ (*bm*) $LiCl–CaCl_2$ (*km*)

$LiBr$–$SrBr_2$ $\left\{\begin{matrix}(nm)\\(D_{12})\end{matrix}\right.$ $LiCl$–$SrCl_2$ (nm)

$NaBr$–$MgBr_2$ (nm) $NaCl$–$MgCl_2$ $\left\{\begin{matrix}(nm)\\(D_{11})\end{matrix}\right.$

$NaBr$–$CaBr_2$ $\left\{\begin{matrix}(bm)\\(D_{12})\end{matrix}\right.$ $NaCl$–$CaCl_2$ (nm)

Die bei Salzgemischen wiederholt beobachtete schwache Neigung zur Mischkristallbildung ist bei den Bromiden in noch geringerem Maße vorhanden, als bei den Chloriden. Einmal gebildet, zeigen die Mischkristalle der Bromide jedoch eine viel größere Stabilität, als die der entsprechenden Chloride. Auch ist in keiner der untersuchten Mischkristallreihen aus Bromiden eine Entmischung beobachtet worden.

Vorliegende Arbeit wurde im mineralogisch-petrographischen Institut der Universität Berlin auf Anregung des Herrn Geheimen Bergrats Prof. Dr. Th. Liebisch ausgeführt.

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Th. Liebisch, für das wohlwollende Interesse, das er der Arbeit stets entgegenbrachte, sowie für die freundliche Unterstützung bei der Ausführung derselben, herzlich zu danken.

Tafel-Erklärungen.

Tafel I.

Fig. 1. **Lithiumbromid Magnesiumbromid.** (80 Mol.-% $LiBr$ – 20 Mol.-% $MgBr_2$.) Gewöhnliches Licht. Lin. Vergr. 60. Lithiumbromidreiche isotrope Mischkristalle aus regulärem Lithiumbromid und einem gesättigten magnesiumbromidreichen Mischkristall.

Fig. 2. **Lithiumbromid Calciumbromid.** (65 Mol.-% $LiBr$ – 35 Mol.-% $CaBr_2$.) Gekreuzte Nicols. Lin. Vergr. 50. Stark doppeltbrechende Mischkristalle aus $LiBr$ und $CaBr_2$, die sich bei der Abkühlung randlich an Lithiumbromid anreicherten.

Fig. 3. **Lithiumbromid Calciumbromid.** (40 Mol.-% $LiBr$ – 60 Mol.-% $CaBr_2$). Gekreuzte Nicols. Lin. Vergr. 50. Anisotrope calciumbromidreiche Grenzmischkristalle. Dazwischenliegend aus der Restschmelze gebildete, gesättigte Mischkristalle aus Lithiumbromid und Calciumbromid, die im Schliff dunkel erscheinen.

Fig. 4. **Lithiumbromid-Calciumbromid.** (20 Mol.-% $LiBr$ – 80 Mol.-% $CaBr_2$.) Gekreuzte Nicols. Lin. Vergr. 50. Charakteristische Wachstumsformen des calciumbromidreichen anisotropen Grenzmischkristalls, in einer Grundmasse aus kristallisierter Restschmelze.

Fig. 5. **Lithiumbromid–Strontiumbromid.** (80 Mol.-% LiBr – 20 Mol.-% $SrBr_2$.) Gekreuzte Nicols. Lin. Vergr. 99. Reguläre Lithiumbromidkristalle in einer stark doppeltbrechenden feinfiedrigen eutektischen Grundmasse aus dieser Kristallart und monoklinem Doppelsalz $LiBr \cdot 2\,SrBr_2$.

Fig. 6. **Lithiumbromid–Strontiumbromid.** (70 Mol.-% LiBr – 30 Mol.-% $SrBr_2$.) Gekreuzte Nicols. Lin. Vergr. 65. Vereinzelte Einsprenglinge aus regulärem Lithiumbromid in einer feinfiedrigen, zum Teil auch streifig angeordneten, eutektischen Grundmasse aus dieser Kristallart und monoklinem Doppelsalz $LiBr \cdot 2\,SrBr_2$.

Tafel II.

Fig. 1. **Lithiumbromid–Strontiumbromid.** (60 Mol.-% LiBr – 40 Mol.-% $SrBr_2$.) Gekreuzte Nicols. Lin. Vergr. 65. Der durch das Bild hindurchgehende Balken ist ein primärer Einsprengling aus monoklinem Doppelsalz $LiBr \cdot 2\,SrBr_2$ in einer eutektischen Grundmasse aus dieser Kristallart und regulärem Lithiumbromid.

Fig. 2. **Lithiumbromid Strontiumbromid.** (25 Mol.-% LiBr – 75 Mol.-% $SrBr_2$.) Gekreuzte Nicols. Lin. Vergr. 52. Einsprenglinge aus hexagonalem Strontiumbromid. Die Kristallite sind umhüllt von einer schwach doppeltbrechenden peritektischen Grundmasse aus monoklinem Doppelsalz $LiBr \cdot 2\,SrBr_2$.

Fig. 3. **Lithiumbromid–Bariumbromid.** (75 Mol.-% LiBr – 25 Mol.-% $BaBr_2$.) Gekreuzte Nicols. Lin. Vergr. 48. Anisotrope Bariumbromidkristalle in einer feinfiedrigen eutektischen Grundmasse aus dieser Kristallart und isotropem Lithiumbromid.

Fig. 4. **Natriumbromid–Magnesiumbromid.** (80 Mol.-% NaBr 20 Mol.-% $MgBr_2$.) Gekreuzte Nicols. Lin. Vergr. 49. Isotrope Natriumbromidkristalle in einer doppeltbrechenden eutektischen Grundmasse aus dieser Kristallart und hexagonalem Magnesiumbromid.

Fig. 5. **Natriumbromid–Calciumbromid.** (80 Mol.-% NaBr – 20 Mol.-% $CaBr_2$.) Gewöhnliches Licht. Lin. Vergr. 65. Isotrope natriumbromidreiche Mischkristalle. Deutliche Spaltbarkeit nach dem Hexaeder. Vollständig homogene Struktur.

Fig. 6. **Natriumbromid–Calciumbromid.** (60 Mol.-% NaBr – 40 Mol.-% $CaBr_2$.) Gewöhnliches Licht. Lin. Vergr. 68. Natriumbromidreiche Grenzmischkristalle in einer Grundmasse aus dieser Kristallart und calciumbromidreichen Grenzmischkristallen. Die primären Einsprenglinge zeigen deutliche Spuren einer beginnenden Umwandlung in das Doppelsalz $NaBr \cdot 2CaBr_2$, von der zunächst die eutektisch erstarrte Restschmelze betroffen wurde. Eine eutektische Struktur ist daher nirgends vorhanden.

Tafel III.

Fig. 1. **Natriumbromid–Calciumbromid.** (20 Mol.-% NaBr – 80 Mol.-% $CaBr_2$.) Gekreuzte Nicols. Lin. Vergr. 70. Wachstumsformen des calciumbromidreichen Grenzmischkristalls als primäres Ausscheidungsprodukt. Im übrigen liegt hier eine Wiederholung der in Taf. II, 6 beschriebenen Erscheinung vor.

Fig. 2. **Natriumbromid–Strontiumbromid.** (25 Mol.-% N Br – 75 Mol.-% $SrBr_2$.) Gewöhnliches Licht. Lin. Vergr. 85. Hexagonale Strontiumbromidkristalle in einer eutektischen Grundmasse aus dieser Kristallart und regulärem NaBr.

Fig. 3. **Natriumbromid-Bariumbromid.** (55 Mol.-% NaBr – 45 Mol.-% $BaBr_2$.) Gewöhnliches Licht. Lin. Vergr. 70. Wachstumsformen von monoklinem Bariumbromid in einer fächerförmig ausgebildeten, schwach doppeltbrechenden eutektischen Grundmasse aus dieser Kristallart und regulärem Natriumbromid.

Fig. 4. **Kaliumbromid Magnesiumbromid.** (80 Mol.-% KBr – 20 Mol.-% $MgBr_2$.) Gekreuzte Nicols. Lin. Vergr. 61. Reguläre Kaliumbromidkristalle in einer Grundmasse aus anisotropem Doppelsalz $2KBr \cdot MgBr_2$. Infolge unvollständiger Umsetzung des primär ausgeschiedenen KBr mit der restierenden Schmelze zu dem Doppelsalz, konnte die eutektische Kristallisation bis zu dieser Konzentration fortschreiten. Zwischen den primären Einsprenglingen kann man vielfach die eutektische Struktur wahrnehmen.

Fig. 5. **Kaliumbromid Magnesiumbromid.** (55 Mol.-% KBr – 45 Mol.-% $MgBr_2$.) Gekreuzte Nicols. Lin. Vergr. 53. Primäre Einsprenglinge des rhombischen Doppelsalzes $KBr \cdot MgBr_2$ in einer eutektischen Grundmasse aus dieser Kristallart und der Verbindung $2KBr \cdot MgBr_2$.

Fig. 6. **Kaliumbromid-Calciumbromid.** (20 Mol.-% KBr – 80 Mol.-% $CaBr_2$.) Gekreuzte Nicols. Lin. Vergr. 50. Primäre Einsprenglinge von monoklinem Calciumbromid in einer eutektischen Grundmasse aus dieser Kristallart und anisotropem Doppelsalz $KBr \cdot CaBr_2$.

Tafel IV.

Fig. 1. **Kaliumbromid-Strontiumbromid.** (90 Mol.-% KBr – 10 Mol.-% $SrBr_2$.) Gekreuzte Nicols. Lin. Vergr. 95. Reguläre Kaliumbromidkristalle in einer doppeltbrechenden eutektischen Grundmasse aus dieser Kristallart und anisotropem Doppelsalz $2KBr \cdot SrBr_2$.

Fig. 2. **Kaliumbromid Strontiumbromid.** (75 Mol.-% KBr – 25 Mol.-% $SrBr_2$.) Gekreuzte Nicols. Lin. Vergr. 60. Primäre Einsprenglinge aus regulärem Kaliumbromid in einer einheitlichen Grundmasse aus rhombischem Doppelsalz $2KBr \cdot SrBr_2$. Infolge Überschreitung der eutektischen Konzentration und Temperatur während der Kristallisation, kam es nicht zur Ausbildung einer eutektischen Grundmasse. (Konzentrationsverschiebung der flüssigen Phase in der Richtung nach $2KBr \cdot SrBr_2$ hin.)

Fig. 3. **Kaliumbromid Strontiumbromid.** (60 Mol.-% KBr – 40 Mol.-% $SrBr_2$.) Gekreuzte Nicols. Lin. Vergr. 65. Rhombisches Doppelsalz $2KBr \cdot SrBr_2$ als primäres Ausscheidungsprodukt in einer stark doppeltbrechenden eutektischen Grundmasse aus dieser Kristallart und monoklinem Doppelsalz $KBr \cdot 2SrBr_2$.

Fig. 4. **Kaliumbromid-Strontiumbromid.** (50 Mol.-% KBr – 50 Mol.-% $SrBr_2$.) Gekreuzte Nicols. Lin. Vergr. 90. Das Schliffbild gibt die eutektische Grundmasse aus den beiden Doppelsalzen $2KBr \cdot SrBr_2$ und $KBr \cdot 2SrBr_2$ wieder. Einsprenglinge fehlen. Die hellen Teile des Strukturbildes bestehen aus $KBr \cdot 2SrBr_2$, die dunklen aus $2KBr \cdot SrBr_2$.

Fig. 5. **Kaliumbromid-Bariumbromid.** (80 Mol.-% KBr – 20 Mol.-% $BaBr_2$.) Gekreuzte Nicols. Lin. Vergr. 70. Isotrope Kaliumbromidkristalle in einer Grundmasse aus rhombischem Doppelsalz $2KBr \cdot BaBr_2$. Aus beiden Kristallarten hat sich erst tertiär ein Eutektikum gebildet, desse Struktur an einigen Stellen deutlich zu erkennen ist (vgl. S. 45).

Fig. 6. **Kaliumbromid Bariumbromid.** (72 Mol.-% KBr – 28 Mol.-% $BaBr_2$.) Gewöhnliches Licht. Lin. Vergr. 70. Leistenförmige Kristalle des rhombischen Doppelsalzes $2KBr \cdot BaBr_2$ in einer streifigen eutektischen Grundmasse aus dieser Kristallart und KBr.

Lebenslauf.

Am 29. Juli 1891 wurde ich, Georg Kellner, als Sohn des verstorbenen Kgl. Rangiermeisters Georg Kellner zu Berlin geboren und auf das evangelische Glaubensbekenntnis getauft.

Von Oktober 1903 an besuchte ich die 5. Städtische (Fichte-) Realschule zu Berlin, die ich Michaelis 1907 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Nach dreijährigem Besuch der Friedrichs-Werderschen Oberrealschule zu Berlin erwarb ich Michaelis 1910 das Maturitätszeugnis und ließ mich bei der philosophischen Fakultät der Friedrich-Wilhelms-Universität immatrikulieren, um Mathematik und Naturwissenschaften zu studieren.

Im April 1912 bestand ich an der Königl. Landesturnanstalt zu Spandau das Turnlehrerexamen.

Von Ostern 1914 an beschäftigte ich mich mit meiner Doktorarbeit, die ich bei Ausbruch des Krieges unterbrechen mußte und erst im November 1915 wieder aufnehmen konnte.

Die Promotionsprüfung bestand ich am 14. Dez. 1916.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Übungen der Herren Dozenten: Belowsky, Blasius, O. Diels, Erdmann, Gabriel, Helmert, Hennig, Hettner †, Knopp, Lehmann-Filhés †, Liebisch, Marckwald, Neesen, Nernst, Planck, Roethe, Rubens, Wehnelt, Weinstein.

Allen meinen verehrten Lehrern spreche ich an dieser Stelle meinen Dank aus.

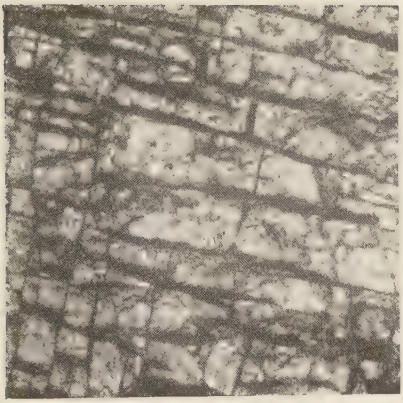

Fig. 1.

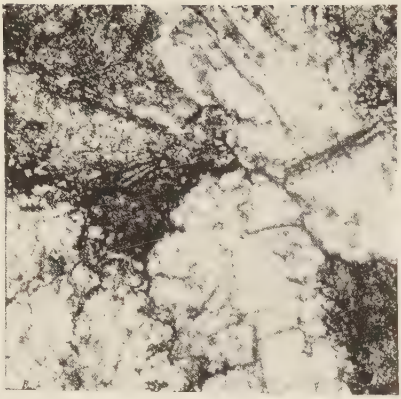

Fig. 2.

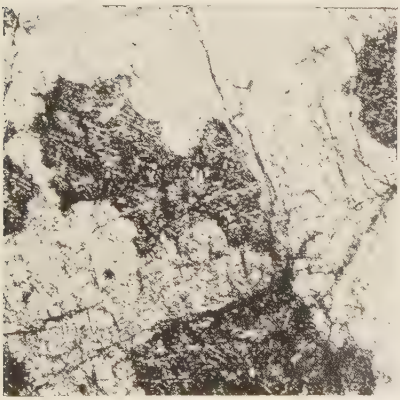

Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 5.

Fig. 6.

G. Kellner.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig.

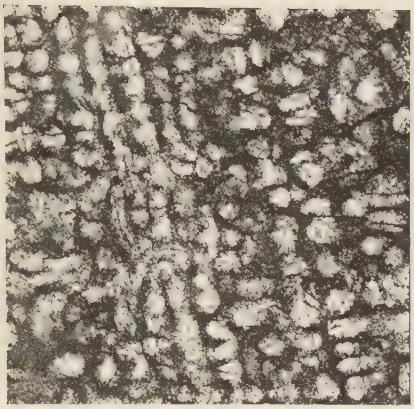

Fig. 1.

Fig. 2.

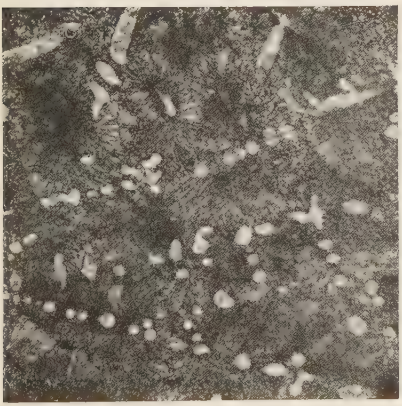

Fig. 3.

Fig. 4.

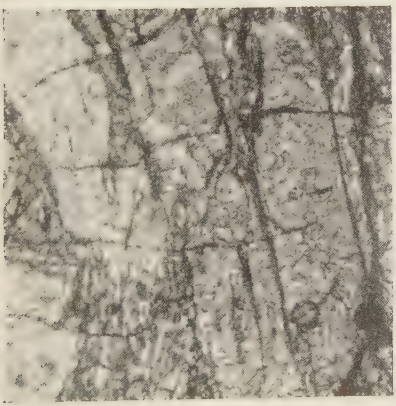

Fig. 5.

Fig. 6.

G. Kellner.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig.

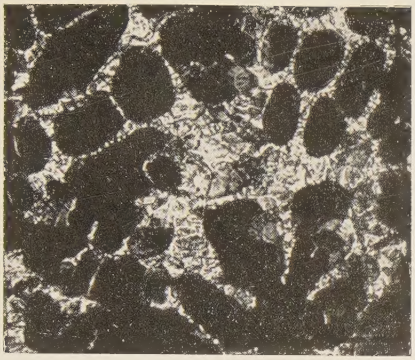

Fig. 1.

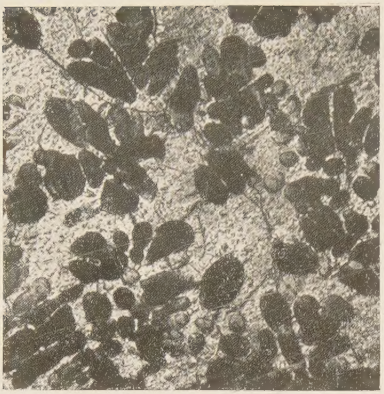

Fig. 2.

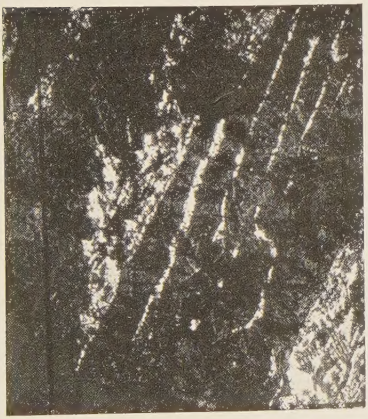

Fig. 3.

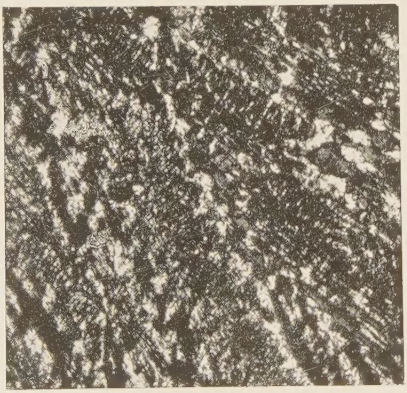

Fig. 4.

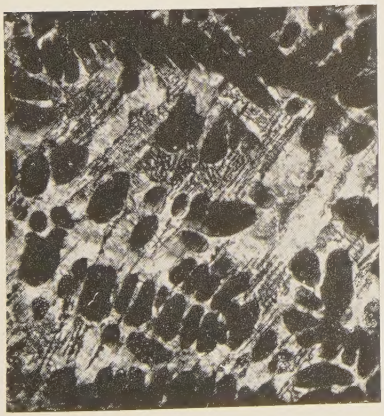

Fig. 5.

Fig. 6.

G. Kellner.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig.